

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-051676

(43)Date of publication of application : 19.02.2004

(51)Int.Cl.

C08F 4/643

C08F 4/52

C08F210/16

(21)Application number : 2002-207562

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 16.07.2002

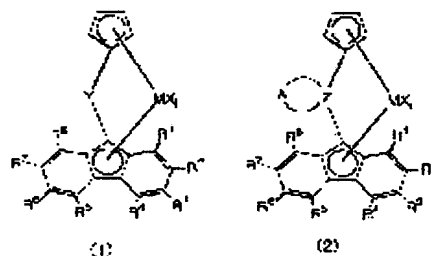
(72)Inventor : MORI RYOJI
DOI YASUSHI
KIZU KOICHI
URAKAWA NAOMI

(54) PRODUCTION METHOD FOR ETHYLENE COPOLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a production method for an ethylene copolymer wherein copolymerization is performed with a high polymerization activity and a high copolymerizability and whereby an ethylene copolymer having a high molecular weight and a low branched structure content can be produced.

SOLUTION: In the production method for (A) an ethylene copolymer, ethylene is reacted with an α -olefin and/or a polyene in the presence of a catalyst system consisting of (a) a transition metal complex of formula (1) or (2) and (b) a compound which reacts with the transition metal M in component (a) to form an ionic complex. In formula (1) or (2), R¹ to R⁸ are each H, a hydrocarbon group or an Si-containing hydrocarbon group, provided adjacent groups of them may combine with each other to form a ring; M is Ti, Zr, Hf, Rn, Nd, Sm or Ru; X is a halogen, a hydrocarbon group or a ligand; j is 1-4; Y is O, S, an Si-, Ge-, Sn-, B-, P- or N-containing hydrocarbon group or the like; A is a divalent hydrocarbon group, provided A may contain two or more rings including a ring formed by A together with Z; and Z is C or Si.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

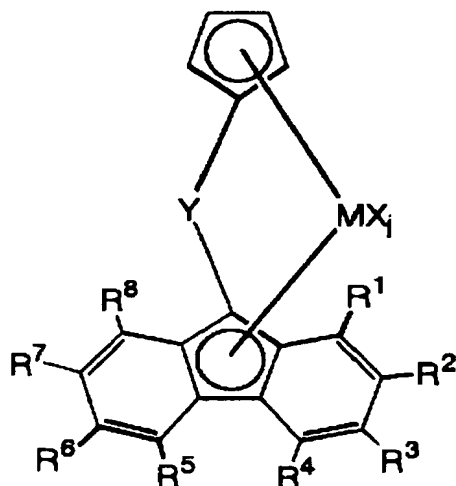
[Claim(s)]

[Claim 1]

The manufacture approach of the ethylene system copolymer (A) characterized by carrying out the polymerization of the alpha olefins and/or polyenes other than ethylene and ethylene to the bottom of existence of the catalyst system which consists of the following component (a) and the following component (b) at least.

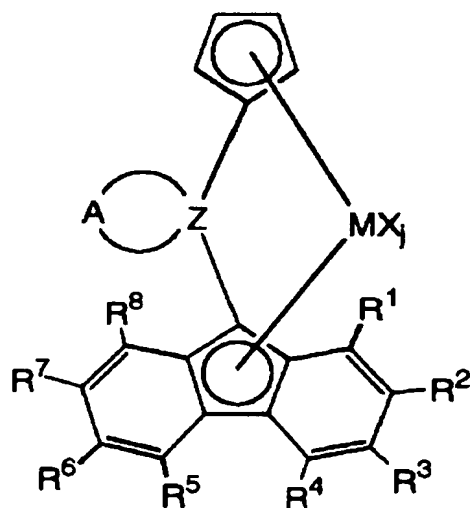
(a): At least one sort of transition metal complexes chosen from the transition metal complex expressed with the following type (1) and (2)

[Formula 1]



(1)

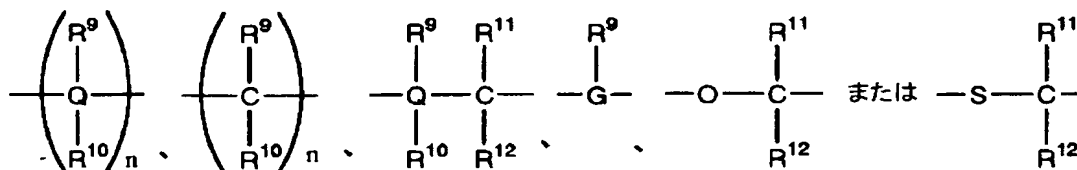
[Formula 2]



(2)

Among [a formula (1) and (2), even if R¹-R⁸ are the same respectively, you may differ, hydrogen, a hydrocarbon

group, or a silicon content hydrocarbon group is expressed, it may join together mutually, the radical which adjoined among R1-R8 may form the ring, and Y is an oxygen atom and a sulfur atom,
[Formula 3]



even when R9-R12 are the same respectively — differing — **** — a hydrogen atom — Express a halogen atom or a hydrocarbon group and Q expresses silicon, germanium, or tin. It expresses. G — boron, beryllium, or a nitrogen atom — expressing — n — the integer of 1-4 — it is — A part of A expresses the divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 2-20 which may contain the unsaturated bond and/or the aromatic series ring. A may include two or more ring structures including the ring formed with Z, and Z is carbon or silicon. M it may be Ti, Zr, Hf, Rn, Nd, Sm, or Ru, X may be the neutral ligand which can be configured in a halogen, a hydrocarbon group, an anion ligand, or a lone-pair electrons, you may be combination which is different even if X is the same, and j is the integer of 1-4.]

(b): The compound which reacts with the transition metals M in a component (a), and can form the complex of ionicity.

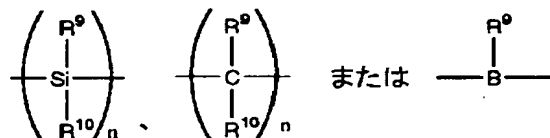
[Claim 2]

The manufacture approach of an ethylene system copolymer according to claim 1 that M of a transition metal complex expressed with said formula (1) or (2) is characterized by being Ti, Zr, or Hf.

[Claim 3]

Y of a transition metal complex expressed with said formula (1),

[Formula 4]



the manufacture approach of the ethylene system copolymer according to claim 1 or 2 characterized by being (they may differ from each other even if R9 and R10 are the same respectively, and n is 1 or 2 among a formula, and they are a hydrogen atom, a halogen atom, or a hydrocarbon group).

[Claim 4]

the manufacture approach of an ethylene system copolymer according to claim 1 to 3 that said ethylene system copolymer (A) is characterized [an ethylene component] for the alpha olefins and/or polyene components other than 95 - 50-mol % and ethylene by % of 5 - 50-mol the thing which it comes out comparatively and is included.

[Claim 5]

the manufacture approach of an ethylene system copolymer according to claim 1 to 4 that said ethylene system copolymer (A) is characterized for at least one sort of alpha olefins chosen from 95 - 50-mol % and PUROREN, 1-butene, 4-methyl pentene -1, 1-hexene, 1-octene, and 1-decene in an ethylene component by % of 5 - 50-mol the thing which it comes out comparatively and is included.

[Claim 6]

the manufacture approach of an ethylene system copolymer according to claim 1 to 5 that said ethylene system copolymer (A) is characterized for at least one sort of polyene ***** chosen from 95 - 50-mol % and conjugation or nonconjugated diene, and non-**** triene in an ethylene component by % of 0 - 20-mol the thing which it comes out comparatively and is included.

[Claim 7]

The manufacture approach of an ethylene system copolymer according to claim 1 to 6 that said ethylene system copolymer (A) contains [an ethylene component] a 10 - 35-mol % and polyene component for a 90 - 65-mol % and alpha olefin component at 0 - 20-mol % of a ratio.

[Claim 8]

The manufacture approach of the ethylene system copolymer according to claim 1 to 7 characterized by performing said polymerization by the temperature of 40-200 degrees C, and the pressure of 0.5-10MPa.

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the manufacture approach of an ethylene system copolymer. This invention relates to the approach of manufacturing an ethylene system copolymer under existence of a metallocene system catalyst, in more detail.

[0002]

[Background of the Invention]

The ethylene system copolymer is used for various applications as a modifier of thermoplastics. As a polymerization catalyst used in case an ethylene system copolymer is manufactured, the vanadium system catalyst and the metallocene system catalyst are known. However, when a vanadium catalyst was used, there was a trouble that the presentation of the ethylene which can be manufactured is restricted, or it was inferior to manufacture effectiveness since high temperature oxidation stability is bad. Moreover, the metallocene system catalyst had the problem that it excels in copolymeric [with an alpha olefin], and it could be inelastic, or many branch-type polymers generated, and molecular weight could develop only for the limited application when a polymerization is carried out at an elevated temperature by one side although a polymerization is possible at a broad presentation.

[0003]

It is discovered that high polypropylene of tacticity with which a SHINJIO tuck tick pentad molar fraction exceeds 0.7 under existence of the catalyst which consists of a transition metal catalyst which, on the other hand, makes a ligand the isopropylidene (cyclopentadienyl) (9-fluorene) which constructed the bridge by isopropylidene in the cyclopentadiene and the fluorene by J.A.Ewen and others, and aluminoxane is obtained (J.Am.Chem.Soc., 1988, 110, 6255-6256).

[0004]

It is reported that the copolymer of an ethylene and an alpha olefin with high molecular weight is obtained using a catalyst similar to the transition metal catalyst which shows the above-mentioned syndiotactic polypropylene activity (JP, 10-226694, A). However, as for this transition metal catalyst, polymerization activity and copolymeric were low, and it had room to be further improved also in molecular weight.

[0005]

As a result of inquiring wholeheartedly in view of such a situation, by using a specific transition metal catalyst, this invention persons find out the manufacturing method of the ethylene which is excellent in polymerization activity and copolymeric, and is characterized by the molecular weight of the obtained ethylene system copolymer being high, and there being little branching structure, and came to complete this invention.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

This invention can carry out the polymerization of ethylene, at least one sort of alpha olefins, and/or the polyene component with high polymerization activity and copolymeric [outstanding], and molecular weight is high and it aims at offering the manufacturing method of the ethylene system copolymer which can manufacture an ethylene system copolymer with little branching structure.

[0007]

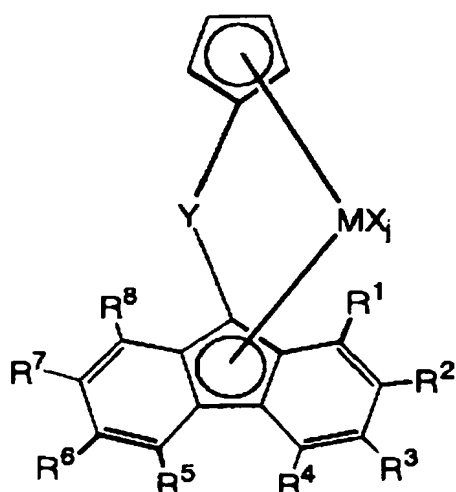
[Means for Solving the Problem]

This invention offers the manufacture approach of an ethylene system copolymer (A) of carrying out the polymerization of the alpha olefins and/or polyenes other than ethylene and ethylene to the bottom of existence of the catalyst system which consists of the following component (a) and the following component (b) at least.

(a): At least one sort of transition metal complexes chosen from the transition metal complex expressed with the following type (1) and (2)

[0008]

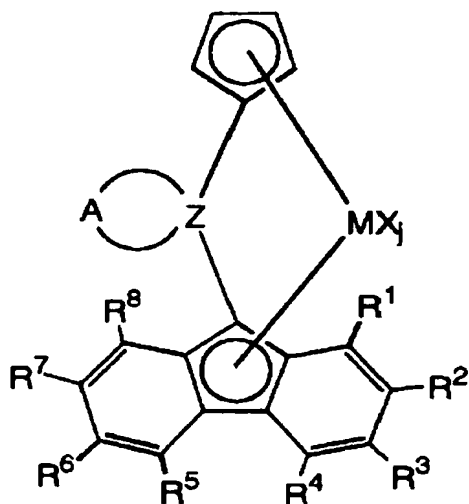
[Formula 5]



(1)

[0009]

[Formula 6]

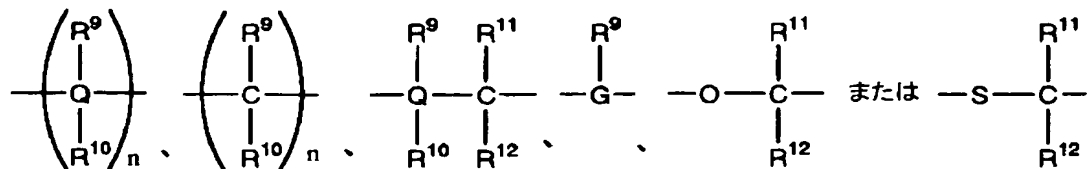


(2)

[0010]

Among [a formula (1) and (2), even if R^1 – R^8 are the same respectively, you may differ, hydrogen, a hydrocarbon group, or a silicon content hydrocarbon group is expressed, it may join together mutually, the radical which adjoined among R^1 – R^8 may form the ring, and Y is an oxygen atom and a sulfur atom,

[Formula 7]



even when R^9 – R^{12} are the same respectively — differing — **** — a hydrogen atom — Express a halogen atom or a hydrocarbon group and Q expresses silicon, germanium, or tin. It expresses. G — boron, lithium, or a nitrogen atom — expressing — n — the integer of 1–4 — it is — A part of A expresses the divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 2–20 which may contain the unsaturated bond and/or the aromatic series ring. A may include two or more ring structures including the ring formed with Z , and Z is carbon or silicon. M it may be Ti, Zr, Hf, Rn,

Nd, Sm, or Ru, X may be the neutral ligand which can be configured in a halogen, a hydrocarbon group, an anion ligand, or a lone-pair electrons, you may be combination which is different even if X is the same, and j is the integer of 1-4.]

(b): The compound which reacts with the transition metals M in a component (a), and can form the complex of ionicity.

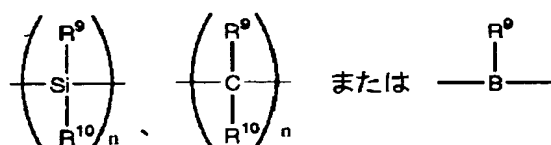
[0011]

The manufacture approach of the aforementioned ethylene system copolymer that M of a transition metal complex expressed with said formula (1) or (2) is Ti, Zr, or Hf is the desirable mode of this invention.

[0012]

Y of a transition metal complex expressed with said formula (1),

[Formula 8]



the manufacture approach of said ethylene system copolymer which is (they may differ from each other even if R9 and R10 are the same respectively, and n is 1 or 2 among a formula, and they are a hydrogen atom, a halogen atom, or a hydrocarbon group) and which was carried out is the desirable mode of this invention.

[0013]

The manufacture approach of the above mentioned ethylene system copolymer that said ethylene system copolymer (A) is what contains the alpha olefins and/or polyene components other than 95 - 50-mol % and ethylene for an ethylene component at 5 - 50-mol % of a rate is the desirable mode of this invention.

[0014]

The manufacture approach of the above mentioned ethylene system copolymer which is a thing that said ethylene system copolymer (A) contains at least one sort of alpha olefins chosen from 95 - 50-mol % and PUOREN, 1-butene, 4-methyl pentene -1, 1-hexene, 1-octene, and 1-decene in an ethylene component at 5 - 50-mol % of a rate is the desirable mode of this invention.

[0015]

The manufacture approach of the above mentioned ethylene system copolymer which is a thing that said ethylene system copolymer (A) contains at least one sort of polyene ***** chosen from 95 - 50-mol % and conjugation or nonconjugated diene, and non-**** triene in an ethylene component at 0 - 20-mol % of a rate is the desirable mode of this invention.

[0016]

The manufacture approach of the above mentioned ethylene system copolymer which is a thing that said ethylene system copolymer (A) contains an ethylene component 90 - 65-mol%, and contains a 10 - 35-mol % and polyene component for an alpha olefin component at 0 - 20-mol % of a rate is the desirable mode of this invention.

[0017]

The manufacture approach of the above mentioned ethylene system copolymer of performing said polymerization by the temperature of 40-200 degrees C and the pressure of 0.5-10MPa is the desirable mode of this invention.

[0018]

[The concrete gestalt of invention implementation]

This invention offers the manufacture approach of the ethylene system copolymer to which the polymerization of the alpha olefins and/or polyenes other than ethylene and ethylene is carried out.

The ethylene system copolymer (A) concerning this invention can be obtained by carrying out the polymerization of the alpha olefins and/or polyenes other than ethylene and ethylene to the bottom of existence of a metallocene system catalyst.

[0019]

As such a metallocene system catalyst, the catalyst system which consists of the following component (a) and the following component (b) at least is offered.

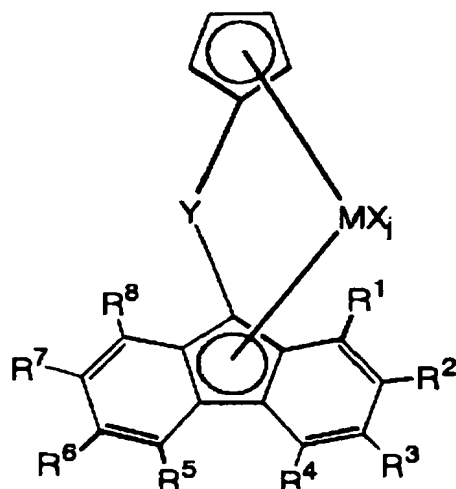
[0020]

(a): At least one sort of transition metal complexes chosen from the transition metal complex expressed with the following type (1) or (2).

(b): The compound which reacts with the transition metals M in a component (a), and can form the complex of ionicity.

[0021]

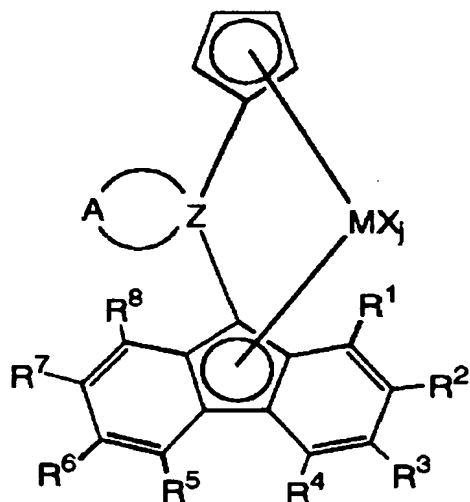
[Formula 9]



(1)

[0022]

[Formula 10]

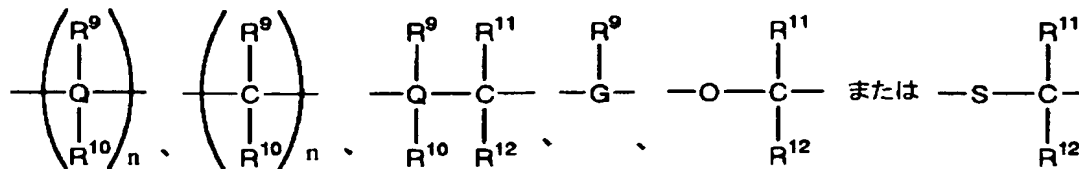


(2)

[0023]

Among a formula (1) and (2), even if R^1 - R^8 are the same respectively, you may differ, hydrogen, a hydrocarbon group, or a silicon content hydrocarbon group is expressed, it may join together mutually, the radical which adjoined among R^1 - R^8 may form the ring, and Y is an oxygen atom and a sulfur atom,

[Formula 11]



n when R^9 - R^{12} are the same respectively — differing — **** — a hydrogen atom — Express a halogen atom or a hydrocarbon group and Q expresses silicon, germanium, or tin. G expresses boron, lithium, or a nitrogen atom, and n is the integer of 1-4 — it is — A part of A expresses the divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 2-20 which may contain the unsaturated bond and/or the aromatic series ring. A may include two or more ring structures including the ring formed with Z , and Z is carbon or silicon. M It may be Ti, Zr, Hf, Rn, Nd, Sm, or Ru, X may be the

neutral ligand which can be configured in a halogen, a hydrocarbon group, an anion ligand, or a lone-pair electrons, you may be combination which is different even if X is the same, and j is the integer of 1-4.

[0024]

In said formula (1) showing the transition metal complex used as a component (a) by this invention, and (2), as a hydrocarbon group, it is the alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl radical of carbon numbers 7-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, or the alkyl aryl radical of carbon numbers 7-20 preferably, and one or more ring structures may be included. As the example, methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, 2-methylpropyl, 1, and 1-dimethyl propyl, 2, and 2-dimethyl propyl, 1 and 1-diethyl propyl, 1-ethyl-1-methylpropyl, 1, 1 and 2, 2-tetramethyl propyl, sec-butyl, tert-butyl, 1, and 1-dimethyl butyl, 1 and 1, 3-trimethyl butyl, Neopentyl one, cyclohexyl methyl, cyclohexyl, 1-methyl-1-cyclohexyl, 1-adamantyl, 2-adamantyl, 2-methyl-2-adamantyl, menthyl, norbornyl, benzyl, 2-phenylethyl, 1-tetrahydro naphthyl, 1-methyl-1-tetrahydro naphthyl, phenyl, naphthyl, tolyl, etc. are mentioned.

[0025]

As a silicon content hydrocarbon group, it is the alkyl or the aryl silyl radical of 1-4 silicon and carbon numbers 3-20 preferably, and trimethylsilyl, tert-butyldimethylsilyl, triphenyl silyl, etc. are mentioned as the example.

[0026]

In this invention, the above-mentioned general formula (1), and R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 and R8 of (2) are the atom chosen from hydrogen, a hydrocarbon group, and a silicon content hydrocarbon group, or a radical, and even if respectively the same, they may differ. The same thing as the above can be mentioned as an example of a desirable hydrocarbon group and a silicon content hydrocarbon group.

[0027]

Moreover, it may join together mutually and the radical which adjoined among R1-R8 may form a ring. As a permutation fluorenyl group obtained as a result of forming such a ring, benzofluorenyl, dibenzo fluorenyl, octahydro dibenzo fluorenyl, octamethyl octahydro dibenzo fluorenyl, etc. can be mentioned.

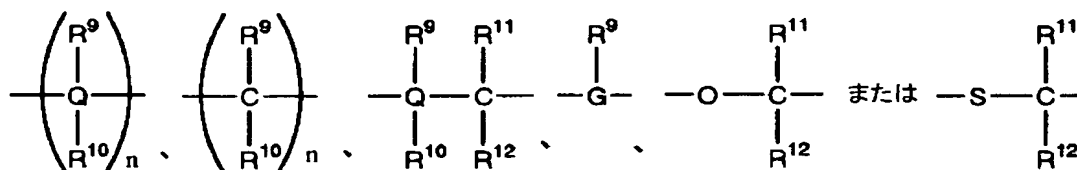
[0028]

Furthermore, as for the atom or radical of R1-R8 on a fluorene ring, it is desirable that it is bilateral symmetry, R1=R8 [i.e.,], R2=R7, R3=R6, and R4=R5 from the ease on composition, and it is more desirable that they are a non-permuted fluorene, 3, 6-2 permutation fluorene, 2, and 7-2 permutation fluorene or 2, 3 and 6, and a 7-4 permutation fluorene. The 3rd place on a fluorene ring, the 6th place, the 2nd place, and the 7th place correspond to R3, R6, R2, and R7 here, respectively.

[0029]

In the case of said general formula (1), Y is an oxygen atom and a sulfur atom,

[Formula 12]



it means, in that case, even if R9, R10, R11, and R12 are the same respectively, they may differ, silicon, germanium or tin, and G of a hydrogen atom, a halogen atom or a hydrocarbon group, and Q are boron, Lynn, or a nitrogen atom, and n is the integer of 1-4.

[0030]

As a desirable example, for example, methylene, ethylene, dimethyl methylene, Diisopropyl methylene, methyl tert-butyl methylene, dicyclohexyl methylene, Methylcyclohexyl methylene, methylphenyl methylene, diphenylmethylene, Methyl naphthyl methylene, dinaphthyl methylene, tetramethyl ethylene, or dimethyl silylene, Diisopropyl silylene, methyl tert-butyl silylene, dicyclohexyl silylene, Methylcyclohexyl silylene, methylphenyl silylene, diphenyl silylen, methyl naphthyl silylene, dinaphthyl silylene, tetramethyl disilylene, etc. can be mentioned.

[0031]

In the case of said general formula (2), a part of Z combines with the divalent hydrocarbon group A of the carbon numbers 2-20 which may contain the unsaturated bond and/or the aromatic series ring, and constitutes a cyclo alkylidene radical or a cyclo methylene silylene radical. Moreover, A may include two or more ring structures including the ring formed with Z.

[0032]

As a desirable example, for example, cyclo propylidene, cyclo butyliden, cyclo pentylidene, cyclohexylidene, SHIKUROHEPU dust DIN, bicyclo [3.3.1] Noni Liden, NORUBORUNIRIDEN, ADAMAN dust DIN, tetra-HIDORONAFU dust DIN, dihydroindanylidene, cyclo dimethyl ne silylen, cyclo trimethylene silylen, cyclo tetramethylen silylen, cyclo pentamethylene silylene, cyclohexa methylene silylen, cyclo heptamethylen silylene, etc. can be mentioned.

[0033]

In this invention, Ti, Zr, Hf, Rn, Nd, Sm, Ru, etc. are mentioned as said general formula (1) or M of (2).

[0034]

X is a halogen, the hydrocarbon group of carbon numbers 1–20, an anion ligand, or the neutral ligand that can be configured in a lone-pair electrons, X may be the same, or it differs and they may combine. As an example of a halogen, it is a fluorine, chlorine, a bromine, and iodine and the same thing as the above can be mentioned as an example of a hydrocarbon group. As an example of an anion ligand, sulfonate radicals, such as carboxylate radicals, such as alkoxy groups, such as methoxy, tert-butoxy, and phenoxy, acetate, and benzoate, mesylate, and tosylate, etc. are mentioned. As an example of the neutral ligand which can be configured in a lone-pair electrons, ether, such as organic phosphorous compound, such as a trimethyl phosphine, a triethyl phosphine, triphenyl phosphine, and a diphenyl methyl phosphine or tetrahydrofuran, diethylether, dioxane, 1, and 2-dimethoxyethane, is mentioned. Although combination which is different even when X was the same is sufficient, as for at least one, it is [among these] desirable that they are a halogen or an alkyl group.

[0035]

Although the example of a transition metal complex expressed with said general formula (1) in this invention or (2) below is shown, the range of this invention is not limited by especially this.

[0036]

First suppose that the ligand structure except a part for the cyclopentadienyl ring part of a transition metal complex (Cp) and a metal part (MX_j) is divided into two, Bridge (bridge formation part) and Flu (a part for a fluorenyl ring part), on a notation.

[0037]

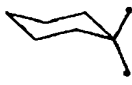
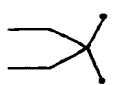
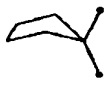

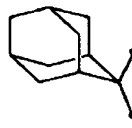
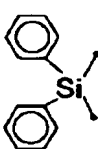
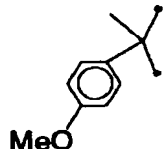
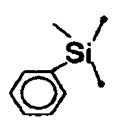
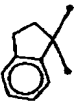
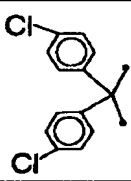
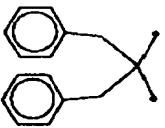
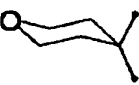
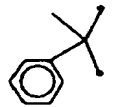
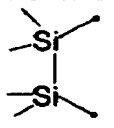


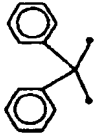

The example of Substructure Bridge is shown in a1–a18 of Table 1, and the example of Substructure Flu is shown in b1–b9 of Table 2. In the example of Bridge, the point which the point shown by the black dot (•) expressed the point combined with Cp and Flu, respectively, and was shown by the black dot in the example of Flu expresses the point combined with Bridge.

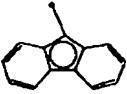
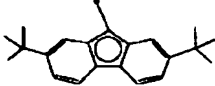
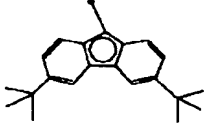
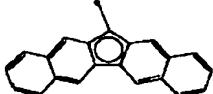
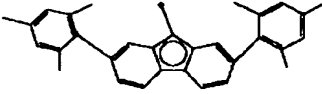
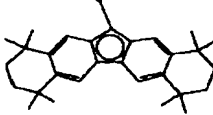
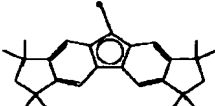
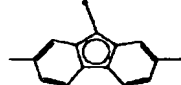
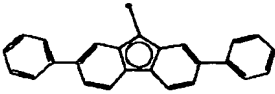
[0038]

The example of the ligand structure by the combination of Bridge and Flu is shown in Table 3 as a combination of a1–a18, and b1–b9.

[0039]

[Table 1]

	a1		a10
	a2		a11
	a3		a12
	a4		a13
	a5		a14
	a6		a15
	a7		a16
	a8		a17
	a9		a18

	b1
	b2
	b3
	b4
	b5
	b6
	b7
	b8
	b9

No.	Bridge	Flu
1	a1	b1
2	a1	b2
3	a1	b3
4	a1	b4
5	a1	b5
6	a1	b6
7	a1	b7
8	a1	b8
9	a1	b9
10	a2	b1
11	a2	b2
12	a2	b3
13	a2	b4
14	a2	b5
15	a2	b6
16	a2	b7
17	a2	b8
18	a2	b9
19	a3	b1
20	a3	b2
21	a3	b3
22	a3	b4
23	a3	b5
24	a3	b6
25	a3	b7
26	a3	b8
27	a3	b9
28	a4	b1
29	a4	b2
30	a4	b3
31	a4	b4
32	a4	b5
33	a4	b6
34	a4	b7
35	a4	b8
36	a4	b9
37	a5	b1
38	a5	b2
39	a5	b3
40	a5	b4
41	a5	b5
42	a5	b6
43	a5	b7
44	a5	b8
45	a5	b9

No.	Bridge	Flu
46	a6	b1
47	a6	b2
48	a6	b3
49	a6	b4
50	a6	b5
51	a6	b6
52	a6	b7
53	a6	b8
54	a6	b9
55	a7	b1
56	a7	b2
57	a7	b3
58	a7	b4
59	a7	b5
60	a7	b6
61	a7	b7
62	a7	b8
63	a7	b9
64	a8	b1
65	a8	b2
66	a8	b3
67	a8	b4
68	a8	b5
69	a8	b6
70	a8	b7
71	a8	b8
72	a8	b9
73	a9	b1
74	a9	b2
75	a9	b3
76	a9	b4
77	a9	b5
78	a9	b6
79	a9	b7
80	a9	b8
81	a9	b9
82	a10	b1
83	a10	b2
84	a10	b3
85	a10	b4
86	a10	b5
87	a10	b6
88	a10	b7
89	a10	b8
90	a10	b9

No.	Bridge	Flu
91	a11	b1
92	a11	b2
93	a11	b3
94	a11	b4
95	a11	b5
96	a11	b6
97	a11	b7
98	a11	b8
99	a11	b9
100	a12	b1
101	a12	b2
102	a12	b3
103	a12	b4
104	a12	b5
105	a12	b6
106	a12	b7
107	a12	b8
108	a12	b9
109	a13	b1
110	a13	b2
111	a13	b3
112	a13	b4
113	a13	b5
114	a13	b6
115	a13	b7
116	a13	b8
117	a13	b9
118	a14	b1
119	a14	b2
120	a14	b3
121	a14	b4
122	a14	b5
123	a14	b6
124	a14	b7
125	a14	b8
126	a14	b9

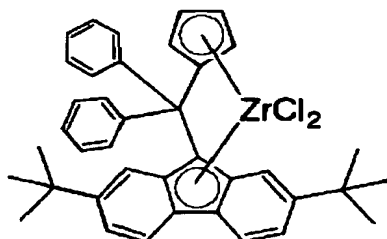
No.	Bridge	Flu
127	a15	b1
128	a15	b2
129	a15	b3
130	a15	b4
131	a15	b5
132	a15	b6
133	a15	b7
134	a15	b8
135	a15	b9
136	a16	b1
137	a16	b2
138	a16	b3
139	a16	b4
140	a16	b5
141	a16	b6
142	a16	b7
143	a16	b8
144	a16	b9
145	a17	b1
146	a17	b2
147	a17	b3
148	a17	b4
149	a17	b5
150	a17	b6
151	a17	b7
152	a17	b8
153	a17	b9
154	a18	b1
155	a18	b2
156	a18	b3
157	a18	b4
158	a18	b5
159	a18	b6
160	a18	b7
161	a18	b8
162	a18	b9

[0042]

The ligand structure of No.74 means the combination of a9-b2, and since Cp is a non-permuted cyclopentadienyl group when MX_j which is a metal part is ZrCl₂, it means illustrating the following transition metal complex, if the above-mentioned table 3 is followed.

[0043]

[Formula 13]



[0044]

As concrete instantiation of MX_j, ZrCl₂, ZrBr₂, ZrMe₂, Zr (OTs)₂, Zr (OMs)₂, Zr (OTf)₂, TiCl₂, TiBr₂, TiMe₂, Ti (OTs)₂, Ti (OMs)₂, Ti (OTf)₂, HfCl₂, HfBr₂, HfMe₂, Hf (OTs)₂, Hf (OMs)₂, etc. can be mentioned.

[0045]

The transition metal complex of above this inventions is independent, or can be combined two or more sorts and can be used.

[0046]

Moreover, particle-like support can be made to be able to support the transition metal complex of above this inventions, and it can also be used. The support used if needed by this invention is an inorganic or organic compound, and the solid-state of the shape of granularity or a particle can use it preferably.

Among these, as an inorganic compound, an inorganic oxide, an inorganic halogenide, clay, a clay mineral, or an ion-exchange nature stratified compound can be mentioned.

[0047]

the case where an ion-exchange nature sheet silicate is used — the function as support — in addition, it is also possible by using the property and the layer structure of the ion-exchange nature to reduce the amount of organic aluminum oxy compound used like alkyl aluminosilicate. Although an ion-exchange nature sheet silicate is mainly naturally produced as a principal component of a clay mineral, it may be not only an especially natural thing but a population compost. As an example of clay, a clay mineral, and an ion-exchange nature sheet silicate, a kaolinite, a montmorillonite, hectorite, a bentonite, a smectite, a vermiculite, a TENIO light, synthetic mica, synthetic hectorite, etc. can be mentioned.

[0048]

As an organic compound, particle size can mention the granularity or the particle-like solid-state in the range which is 5–300 micrometers. The polymer with which carbon atomic numbers, such as ethylene, a propylene, 1-butene, and 4-methyl-1-pentene, are specifically generated considering the alpha olefin of 2–14 as a principal component (**), The polymer generated considering a vinyl cyclohexane and styrene as a principal component (**), Or the polymer or conversion object which has copolymerization or the polar functional group which is made to carry out graft polymerization and is obtained for polar monomers, such as an acrylic acid, acrylic ester, and a maleic anhydride, in these (**) polymers can be illustrated. Such particle-like support is independent, or can be combined two or more sorts and can be used.

[0049]

In this invention, a metallocene system catalyst which was described above is preferably used as a catalyst for manufacturing an ethylene system copolymer (A).

[0050]

<(b) ionization ionicity compound>

Next, the component (b) which forms the metallocene system catalyst of this invention is explained.

A component (b) is the compound which reacts with the transition metals M in a component (a), and forms the complex of ionicity, i.e., an ionization ionicity compound.

[0051]

As a compound (henceforth an "ionization ionicity compound") which reacts with the transition-metals compound (a) used as a component (b) by this invention, and forms an ion pair, the Lewis acid indicated by JP,1-501950,A, JP,1-502036,A, JP,3-179005,A, JP,3-179006,A, JP,3-207703,A, JP,3-207704,A, USP-5321106 No., etc., an ionicity compound, a borane compound, a carborane compound, etc. can be mentioned. Furthermore, a heteropoly compound and an iso poly compound can also be mentioned.

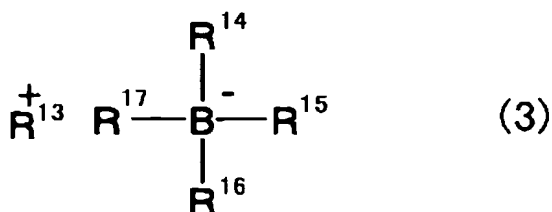
[0052]

As Lewis acid which can be used as an ionization ionicity compound, the compound shown by BR₃ (R is the phenyl group or fluorine which may have substituents, such as a fluorine, a methyl group, and a trifluoromethyl radical) can be mentioned. Specifically, trifluoro boron, triphenyl boron, tris (4-fluoro phenyl) boron, tris (3, 5-difluoro phenyl) boron, tris (4-fluoro methylphenyl) boron, tris (pentafluorophenyl) boron, tris (p-tolyl) boron, tris (o-tolyl) boron, tris (3, 5-dimethylphenyl) boron, etc. are mentioned.

[0053]

As an example of the ionicity compound which can be used as an ionization ionicity compound, the compound expressed with the following general formula (3) is mentioned.

[Formula 14]



[0054]

Among a formula, R^{13+} is a cation and H^+ , a cull BENIUMU cation, an oxonium cation, an ammonium cation, a phosphonium cation, a cycloheptyltriaryl cation, the ferro SENIUMU cation that has transition metals are mentioned as a desirable thing.

[0055]

even when R^{14} – R^{17} are mutually the same — differing — **** — an organic radical — they are an aryl group or a permutation aryl group preferably.

[0056]

As said cull BENIUMU cation, 3 permutation cull BENIUMU cations, such as a triphenyl cull BENIUMU cation, a tris (methylphenyl) cull BENIUMU cation, and a tris (dimethylphenyl) cull BENIUMU cation, etc. are specifically mentioned.

[0057]

As said ammonium cation, specifically A trimethylammonium cation, A triethyl ammonium cation, a Tri (n-propyl) ammonium cation, A triisopropyl ammonium cation, a Tri (n-butyl) ammonium cation, Trialkylammonium cations, such as a TORIISO butyl ammonium cation, N and N-dimethyl anilinium cation, N, and N-diethyl anilinium cation, N and N-dialkyl ammonium cations, such as N, such as 2, 4, and 6-pentamethylanilinium cation, N-dialkyl anilinium cation, a diisopropyl ammonium cation, and a dicyclohexyl ammonium cation, etc. are mentioned.

[0058]

Specifically, thoria reel phosphonium cations, such as an triphenyl phosphonium cation, a tris (methylphenyl) phosphonium cation, and a tris (dimethylphenyl) phosphonium cation, etc. are mentioned as said phosphonium cation.

[0059]

Among the above, as R^{13+} , a cull BENIUMU cation, an ammonium cation, etc. are desirable, and triphenyl cull BENIUMU cation, N, and N-dimethyl anilinium cation, N, and N-diethyl anilinium cation is especially desirable.

[0060]

the time of the ionicity compound expressed with said general formula (3) being a cull BENIUMU salt — the — as concrete, triphenyl cull BENIUMU tetraphenyl borate, triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate, triphenylcarbenium tetrakis (3, 5-ditrifluoromethyl phenyl) borate, tris (4-methylphenyl) cull BENIUMU tetrakis (pentafluorophenyl) borate, tris (3, 5-dimethylphenyl) cull BENIUMU tetrakis (pentafluorophenyl) borate, etc. can be mentioned.

[0061]

Moreover, when the ionicity compound expressed with said general formula (3) is ammonium salt, as ammonium salt, trialkyl permutation ammonium salt, N, and N-dialkyl anilinium salt, dialkyl ammonium salt, etc. can be mentioned.

[0062]

As an example of trialkyl permutation ammonium salt Triethyl ammonium tetraphenyl borate, TORIPURO pill ammonium tetraphenyl borate, Tri (n-butyl) ammonium tetraphenyl borate, trimethylammonium tetrakis (p-tolyl) borate, Trimethylammonium tetrakis (o-tolyl) borate, Tri (n-butyl) ammonium tetrakis (pentafluorophenyl) borat , Tri thyl ammonium tetrakis (pentafluorophenyl) borate, Tripropylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate, TORIPURO pill ammonium tetrakis (2, 4-dimethylphenyl) borate, Tri (n-butyl) ammonium tetrakis (3, 5-dimethylphenyl) borate, Tri (n-butyl) ammonium tetrakis (4-trifluoro methylphenyl) borate, Tri (n-butyl) ammonium t trakis (3, 5-ditrifluoromethyl phenyl) borate, Tri (n-butyl) ammonium tetrakis (o-tolyl) borate, etc. are mentioned.

[0063]

As an example of N and N-dialkyl anilinium salt N and N-dimethyl anilinium tetraphenyl borate, N, and N-dimethyl anilinium tetrakis (pentafluorophenyl) borate, N and N-dimethyl anilinium tetrakis (3, 5-ditrifluoromethyl phenyl) borat , N and N-di thyl anilinium t traphenyl borate, N, and N-di thyl anilinium tetrakis (pentafluorophenyl) borat , N and N-diethyl anilinium tetrakis (3, 5-ditrifluoromethyl phenyl) borat , N and N- 2, 4, 6-pentamethylanilinium tetraphenyl borat , N, and N- 2, 4, and 6-pentamethylanilinium tetrakis (pentafluorophenyl) borate tc. is m ntioned.

[0064]

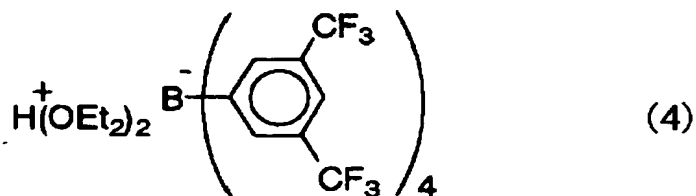
As an exampl of dialkyl ammonium salt, Tri (1-propyl) ammonium tetrakis (pentafluorophenyl) borat , dicyclohexyl ammonium tetraphenyl borat , etc. ar mentioned.

[0065]

The borate compound expressed with ferro SENIUMU tetrakis (pentafluorophenyl) borate, triphenyl KARUBENIUMUPENTA phenyl cyclopentadienyl complex, N, and N-diethyl anilinium PENTAFENIRU cyclopentadienyl complex or the following type (4), (5), (6), or (7) can also be further mentioned as other examples of an ionicity compound.

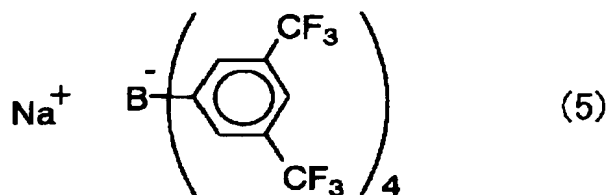
[0066]

[Formula 15]



(Et shows an ethyl group among a formula.)

[Formula 16]



[0067]

[B-Qn(Gq(T-H) r) z]-A+ — (6)

B expresses boron, G expresses a multi-affinity hydrocarbon radical here, T expresses O, S, NR17, or PR17, R17 expresses a hydronalium phenyl isocyanate radical, a trihydro phenyl isocyanate silyl radical, a trihydro phenyl isocyanate germanium radical, or a hydride, q is one or more integers, Q expresses a hydride, dihydrocull BIRUAMIDO, halide, hydrocarbonyl oxide, an alkoxide, allyl compound oxide, the high drocarb, and a permutation high drocarb radical, and n+z is the integer of 4.

[0068]

[B-Qn(Gq(SiR 18R19R20) r) z]-A+ — (7)

Here, B expresses boron. G expresses a multi-affinity hydrocarbon radical. Q A hydride, dihydrocull BIRUAMIDO, halide, hydrocarbonyl oxide, An alkoxide, allyl compound oxide, the high drocarb, a permutation high drocarb radical, or a pentafluoro benzyl radical is expressed. R18, R19, and R20 even when it is the same respectively — differing — **** — a hydronalium phenyl isocyanate radical — Expressing a trihydro phenyl isocyanate silyl radical, a trihydro phenyl isocyanate germanium radical, a hydrogen radical, an alkoxy radical, a hydroxy radical, or a halogenated compound radical, n+z is the integer of 4.

[0069]

The compound expressed with said formula (6) is a borate compound containing active hydrogen. Among a formula (6), G expresses a multi-affinity hydrocarbon radical, it is the alkylene which contains carbon numbers 1-20 as desirable multi-affinity hydrocarbon, propene, ethylene, and alkali RENRAJIKARU, and phenylene, bis-phenylene, naphthalene, methylene, ethylene, 1, 3-propylene, 1, 4-butadiene, and p phenylene methylene are raised as a desirable example of G. The multi-affinity radical G combines association of r+1, i.e., one association, with a borate anion, and combines the association r of others of G with a radical (T-H). A+ is a cation.

[0070]

T in the above-mentioned formula (6) xpr sses O, S, NR17, or PR17, and R17 xpress s a hydronalium phenyl isocyanate radical, a trihydro phenyl isocyanate silyl radical, a trihydro phenyl isocyanate g rmanium radical, or a hydride. q is 1 preferably for one or more int gers. -OH, -SH, -NRH, or -PRjH mentions as a T-H group — having — here — Rj — carbon numbers 1-18 — it is the hydronalium carbonyl radical or hydrogen of carbon numbers 1-10 preferably. R17 desirable group is an alkyl allyl compound which has alkyl, cycloalkyl, an allyl compound, allyl compound alkyl, or carbon numbers 1-18. — For example, -C(O)-OH, -C(S)-SH-C(O)-NR17H, and C(O)—17H are sufficient as OH, -SH, -NR17H, or —17H. Th radical which has the most desirable activ hydrogen is a - OH radical. Q — a hydride and dihydrocull BIRUAMIDO — they are a dialkyl amide, halide, hydrocarbonyl oxide, an

alkoxide, allyl compound oxide, the high drocarb, a permutation high drocarb radical, etc. preferably. $n+z$ is 4 here. [0071]

As $[B-Qn(Gq(T-H) r) z]$ of the above-mentioned formula (6) For example, triphenyl (hydroxyphenyl) borate, JIFENI rouge (hydroxyphenyl) borate, Triphenyl (2, 4-dihydroxy phenyl) borate, Tori (p-tolyl) (hydroxyphenyl) borate, Tori Soe (pentafluorophenyl) (hydroxyphenyl) borate, Tori Soe (2, 4-dimethylphenyl) (hydroxyphenyl) borate, Tori Soe (3, 5-dimethylphenyl) (hydroxyphenyl) borate, Tori Soe (3, 5-G trifluoromethyl phenyl) (hydroxyphenyl) borate, Tori Soe (pentafluorophenyl) (2-hydroxyethyl) borate, Tori Soe (pentafluorophenyl) (4-hydroxy butyl) borate, Tori Soe (pentafluorophenyl) (4-hydroxy cyclohexyl) borate, Tori Soe (pentafluorophenyl) (4-(4, - hydroxyphenyl) phenyl) borate, Tori Soe (pentafluorophenyl) (6-hydroxy 2 naphthyl) borate etc. is mentioned, and it is tris (pentafluorophenyl) (4-hydroxy phenyl) borate most preferably. Furthermore, it is - OH radical of the above-mentioned borate compound. - What was permuted by NHR (here, R is methyl, ethyl, or t-butyl) is desirable. [0072]

as A^+ which is the opposite cation of a borate compound — a carbonium cation and fatty tuna — a pill RIUMU cation, an ammonium cation, an oxonium cation, a sulfonium cation, a phosphonium cation, etc. are mentioned. Moreover, the metaled cation and the cation of an organic metal which its confidence is easy to be returned are also mentioned. As an example of these cations, triphenyl carbonium ion, Diphenyl carbonium ion, cyclo hepta-TORINIUMU, indie NIUMU, Triethyl ammonium, TORIPURO pill ammonium, tributyl ammonium, Dimethylannmonium, dipropyl ammonium, dicyclohexyl ammonium, Trioctyl ammonium, N, and N-dimethylannmonium, diethyl ammonium, 2, 4, 6-pentamethyl ammonium, N, and N-dimethylphenyl ammonium, G (i-propyl) ammonium, dicyclohexyl ammonium, Triphenyl phosphonium, TORIHOSUHONIUMU, TORIJI methylphenyl phosphonium, The Tori (methylphenyl) phosphonium, triphenyl phosphonium ion, A triphenyl oxonium ion, a triethyl oxonium ion, pilus NIUMU, complex ion, golden ion, platinum ion, a copper ion, PARAJUUMUION, mercury ion, ferro SENIUMU ion, etc. are mentioned. Ammonium ion is desirable also in especially inside. [0073]

The compound expressed with said formula (7) is a borate compound containing a silyl radical. B expresses boron among a formula (7). G expresses a multi-affinity hydrocarbon radical, it is the alkylene which contains carbon numbers 1-20 as desirable multi-affinity hydrocarbon, propene, ethylene, and alkali RENRAJIKARU, and phenylene, bis-phenylene, naphthalene, methylene, ethylene, 1, 3-propylene, 1, 4-butadiene, and p phenylene methylene are raised as a desirable example of G. The multi-affinity radical G combines association of $r+1$, i.e., one association, with a borate anion, and combines the association r of others of G with a radical (SiR 18R19R20). A^+ is a cation. [0074]

R18, R19, and R20 in the above-mentioned formula (7) express a hydronalium phenyl isocyanate radical, a trihydro phenyl isocyanate silyl radical, a trihydro phenyl isocyanate germanium radical, a hydrogen radical, an alkoxy radical, a hydroxy radical, or a halogenated compound radical. Even if R18, R19, and R20 are the same, they may differ. Q — a hydride and dihydrocull BIRUAMIDO — it is a dialkyl amide, halide, hydrocarbonyl oxide, an alkoxide, allyl compound oxide, the high drocarb, a permutation high drocarb radical, etc. preferably, and is a pentafluoro benzyl radical still more preferably. $n+z$ is 4 here. [0075]

As $[B-Qn(Gq(SiR 18R19R20) r) z]$ of the above-mentioned formula (7) For example, triphenyl (4-dimethyl chlorosilyl phenyl) borate, JIFENI rouge (4-dimethyl chlorosilyl phenyl) borate, triphenyl (4-dimethyl methoxy silyl phenyl) borate, Tori (p-tolyl) (4-triethoxy silyl phenyl) borate, Tori Soe (pentafluorophenyl) (4-dimethyl chlorosilyl phenyl) borate, Tori Soe (pentafluorophenyl) (4-dimethyl methoxy silyl phenyl) borate, Tori Soe (pentafluorophenyl) (4-trimethoxysilyl phenyl) borate, Tori Soe (pentafluorophenyl) (6-dimethyl chlorosilyl 2 naphthyl) borate, etc. are mentioned. [0076]

A^+ which is the opposite cation of a borate compound The same thing as A^+ in the above-mentioned formula (6) is mentioned. [0077]

As a borane compound which can be used as an ionization ionicity compound, specifically For example, decaboran (14), Screw [Tori (n-butyl) ammonium] nona borate, screw [Tori (n-butyl) ammonium] deca borate, Screw [Tori (n-butyl) ammonium] undeca borate, screw [Tori (n-butyl) ammonium] dodeca borate, Screw [Tori (n-butyl) ammonium] deca chloro deca borate, The salt of anions, such as screw [Tori (n-butyl) ammonium] dodeca chloro dodeca borate, The salt of metal borane anions, such as Tori (n-butyl) ammonium screw (dodeca hydride dodeca borate) cobalt acid chloride (III) and screw [Tori (n-butyl) ammonium] screw (dodeca hydride dodeca borate) nickel acid chloride (III), etc. is mentioned. [0078]

As a carborene compound which can be used as an ionization ionicity compound, specifically For example, 4-cull BANONA borane (14), 1, 3-JIKARUBA nona borane (13), The 6.9-JIKARUBA decaborane (14) dodeca hydride -1-phenyl -1, 3-JIKARUBA nona borane, The dodeca hydride-1-methyl -1, 3-JIKARUBA nona borane, undecahydride -1, the 3-dimethyl -1, 3-JIKARUBA nona borane, 7, 8-JIKARUBA undeca borane (13), 2, 7-JIKARUBA undeca borane (13), Undecahydride -7, the 8-dimethyl -7, 8-JIKARUBA undeca borane, The dodeca hydride-11-methyl -2, 7-JIKARUBA undeca borane, Tori (n-butyl) ammonium 1-cull BADEKA borate, Tori (n-butyl) ammonium 1-KARUBA undeca borate, Tori (n-butyl) ammonium 1-KARUBA dodeca borate, Tori (n-butyl) ammonium 1-trimethylsilyl-1-cull BADEKA borate, Tori (n-butyl) ammonium BUROMO-1-KARUBA dodeca borate, Tori (n-butyl) ammonium 6-cull

BADEKA borate (14), Tori (n-butyl) ammonium 6-cull BADEKA borate (12), Tori (n-butyl) ammonium 7-KARUBA undeca borate (13), Tori (n-butyl) ammonium 7, 8-dicarba undecaborate (12), Tori (n-butyl) ammonium 2, 9-dicarba undecaborate (12), The Tori (n-butyl) ammonium dodeca hydride-8-methyl -7, 9-dicarba undecaborate, Tori (n-butyl) ammonium undecahydride-8-ethyl -7, 9-dicarba undecaborate, Tori (n-butyl) ammonium undecahydride-8-butyl -7, 9-dicarba undecaborate, The Tori (n-butyl) ammonium undecahydrid -8-allyl compound -7, 9-dicarba undecaborate, Salt of anions, such as Tori (n-butyl) ammonium undecahydride-9-trimethylsilyl -7, 8-dicarba undecaborate, Tori (n-butyl) ammonium undecahydride -4, and 6-dibromo-7-KARUBA undeca borat ; Tori (n-butyl) ammonium screw (nona hydride -1, 3-JIKARUBA nona borate) cobalt acid chloride (III), A Tori (n-butyl) ammonium screw (undecahydride -7, 8-dicarba undecaborate) ferrate (III), Tori (n-butyl) ammonium screw (undecahydride -7, 8-dicarba undecaborate) cobalt acid chloride (III), Tori (n-butyl) ammonium screw (undecahydrid -7, 8-dicarba undecaborate) nickel acid chloride (III), Tori (n-butyl) ammonium screw (undecahydride -7, 8-dicarba undecaborate) cuprate (III), A Tori (n-butyl) ammonium screw (undecahydride -7, 8-dicarba undecaborate) aurat (III), A Tori (n-butyl) ammonium screw (nona hydride -7, 8-dimethyl - 7 eight — dicarba undecaborate) ferrate (III), A Tori (n-butyl) ammonium screw (nona hydride -7, 8-dimethyl -7, 8-dicarba undecaborate) chromate (III), Tori (n-butyl) ammonium screw (TORIBUROMOOKUTA hydride -7, 8-dicarba undecaborate) cobalt acid chloride (III), A tris [Tori (n-butyl) ammonium] screw (undecahydride-7-KARUBA undeca borate) chromate (III), A screw [Tori (n-butyl) ammonium] screw (undecahydride-7-KARUBA undeca borate) manganate (IV), Screw [Tori (n-butyl) ammonium] screw (undecahydride-7-KARUBA undeca borate) cobalt acid chloride (III), The salt of metal carborane anions, such as screw [Tori (n-butyl) ammonium] screw (undecahydride-7-KARUBA undeca borate) nickel acid chloride (IV), etc. is mentioned.

[0079]

The heteropoly compound which can be used as an ionicity compound consists of an atom chosen from silicon, Lynn, titanium, germanium, an arsenic, and tin, and one sort or two sorts or more of atoms chosen from vanadium, niobium, molybdenum, and a tungsten. Specifically Lynn vanadium acid, Germano vanadium acid, arsenic vanadium acid, Lynn niobic acid, Germano niobic acid, a SHIRIKONO molybdic acid, molybdophosphoric acid, A titanium molybdic acid, the Germano molybdic acid, an arsenic molybdic acid, a tin molybdic acid, A tungstophosphoric acid, the Germano tungstic acid, a tin tungstic acid, Phosphorus molybdo vanadium acid, a phosphorus tongue SUTOBANAJINN acid, the Germano TANGUSUTOBANAJINN acid, Phosphorus molybdo TANGUSUTO vanadium acid, Germano molybdo TANGUSUTO vanadium acid, On the metal of the salt of a periodic table of a phosphorus molybdo tungstic acid, phosphorus molybdo niobic acid, and these acids, for example, the 1st group, and two groups, and a concrete target It is not this limitation although organic salt with a salt with a lithium, sodium, a potassium, a rubidium, caesium, beryllium, magnesium, calcium, strontium, barium, etc., a triphenyl ethyl salt, etc. can be used.

[0080]

The above (b) ionization ionicity compounds are one-sort independent, or are combined two or more sorts and used.

[0081]

Moreover, an organoaluminium compound and/or an organic aluminum oxy compound can also be used together with the above ionization ionicity compounds.

The particle-like support mentioned above can be made to be able to support an ionization ionicity compound, and it can also be used.

[0082]

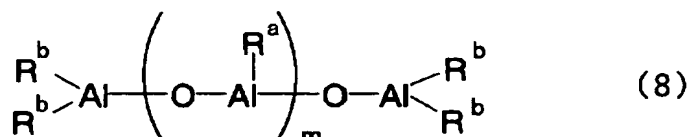
As an organoaluminium compound, the compound which has at least one aluminum-carbon to carbon bond can be used for intramolecular. Trialkylaluminiums, such as triethylaluminum and triisobutylaluminum, can be mentioned as a desirable example of such a compound.

[0083]

Aluminoxane with an organic conventionally well-known aluminum oxy compound is used preferably. Specifically, what is expressed with the following general formula (8) and (9) can be conventionally mentioned as well-known aluminoxane (alumoxane).

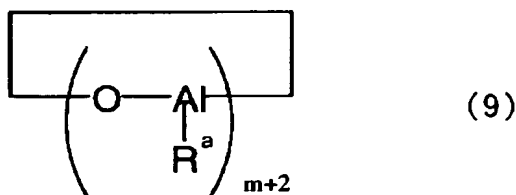
[0084]

[Formula 17]



[0085]

[Formula 18]



[0086]

even when the inside of a formula (8) and (9), and R_a and R_b are the same respectively — differing — **** — hydrocarbon groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and butyl, — it is — desirable — a methyl group and an ethyl group — it is a methyl group especially preferably. m is two or more integers and is the integer of 5–40 preferably.

[0087]

Conventionally well-known catalysts other than a metallocene system catalyst, for example, **1, in this invention, as a catalyst for the above-mentioned ethylene copolymer (A) manufacture, although the above metallocene system catalysts are used, the need is accepted. The titanium system catalyst which consists of a solid-state-like titanium catalyst component and an organoaluminum compound, **2 The vanadium system catalyst which consists of a fusibility vanadium compound and an organoaluminum compound can also be used together.

[0088]

By this invention, copolymerization of the alpha olefins and/or polyene components other than ethylene is carried out to ethylene by the liquid phase or the gaseous phase at least under existence of the above metallocene catalysts.

[0089]

Although a hydrocarbon solvent is generally used when carrying out a polymerization by the liquid phase, an alpha olefin may be used as a solvent. Copolymerization can be performed by any approach of a batch method or a continuous magnetization method. When carrying out a polymerization by the liquid phase, a suspension polymerization and a solution (ethylene copolymer is dissolving in solvent) polymerization are used, but solution polymerization is desirable when the consistency of an ethylene copolymer manufactures 0.90 or less low consistency ethylene copolymer.

[0090]

When carrying out copolymerization with a batch method using a metallocene system catalyst, the concentration of the transition metal complex component in a polymerization system (a) is usually preferably used in the amount of 0.0001 – 0.5 millimol 0.00005 to 1 millimol per polymerization volume of 1l.

[0091]

An ionization ionicity compound is the mole ratio (an ionization ionicity compound / metallocene compound) of an ionization ionicity compound to a transition metal complex component, and is used in 0.5–20, and an amount that is preferably set to 1–10.

[0092]

Moreover, when an organoaluminum compound is used, it is usually used about zero to 5 millimol per polymerization volume of 1l. in an amount which serves as about zero to 2 millimol preferably.

[0093]

When using an organic aluminum oxy compound, it is the mole ratio (aluminum/M) of an aluminum atom (aluminum) to the transition-metals atom in a transition metal complex (M), and is used in 1–10000, and an amount that is preferably set to 10–5000.

[0094]

a copolymerization reaction — usually — temperature — 40–200 degrees C — desirable — 40 degrees C – 180 degrees C — further — desirable — the range of 50 degrees C – 150 degrees C — it is — a pressure — 0 — exceeding — it is preferably carried out under the conditions of the range of –7MPa 10 MPa exceeding 0.

[0095]

Although reaction time (it is mean flow-time when copolymerization is carried out with a continuous magnetization method) changes also with conditions, such as catalyst concentration and polymerization temperature, and can be chosen suitably, it is usually for [10 minutes] – 1.5 hours preferably for 5 minutes to 3 hours.

[0096]

The monomer for copolymerization as the alpha olefins and/or polyene components other than the above-mentioned ethylene and ethylene is supplied to a polymerization system, respectively in an amount from which an ethylene system copolymer (A) with a predetermined presentation is obtained. Molecular weight modifiers, such as hydrogen, can also be used on the occasion of copolymerization.

[0097]

If copolymerization of the monomer for copolymerization of ethylene, at least one sort of alpha olefins, and a polyene component is carried out as mentioned above, the ethylene system copolymer (A) obtained will be obtained as polymerization liquid which usually contains this. This polymerization liquid is processed by the conventional

method, and an ethylene system copolymer (A) is obtained.

[0098]

"Ethylene system copolymer (A)"

[0099]

The ethylene system polymer (A) of this invention consists of at least one sort of ethylene, an alpha olefin, and a polyene component.

[0100]

the manufacture approach of this invention — an ethylene system polymer (A) — a consistency — 0.855 – 0.904 g/cm³ — it is preferably desirable 0.858 – 0.900 g/cm³ and that it is within the limits of 0.860 – 0.900 g/cm³ still more preferably.

[0101]

the manufacture approach of this invention — an ethylene system polymer (A) — a melt flow rate (MFR;ASTM D1238, 190 degrees C, 2.16kg of loads) — 0.01–200g/— it is preferably desirable for 10 minutes 0.05–100g / that they are 0.05 – 80g / 10 minutes still more preferably for 10 minutes.

[0102]

the molecular weight distribution (Mw/Mn, polystyrene conversion, Mw:weight average molecular weight, Mn: number average molecular weight) which measured the ethylene system polymer (A) obtained by the manufacture approach of this invention by GPC — 1.0–4.0 — it is preferably desirable 1.2–3.0, and that it is 1.3–2.6 still more preferably.

[0103]

the ethylene content of the ethylene system polymer (A) obtained by the manufacture approach of this invention — 95 – 50–mol % — it is preferably desirable % and to 90 – 65–mol contain in [90 – 70 mol] % still more preferably.

[0104]

being chosen out of the alpha olefin of carbon numbers 1–8, for example, a propylene, 1-butene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene, and 1-octene as an alpha olefin of the above-mentioned ethylene system polymer (A) — desirable — this — 5 – 50–mol % — desirable — 10 – 35–mol % — further — desirable — 10 – 30–mol % — containing by within the limits is desirable.

[0105]

Moreover, it is desirable to be chosen out of diene or triene as a polyene, and it is desirable to include this by 0–20–mol% of within the limits. .

[0106]

As diene, specifically 1, 4-pentadiene, 1, 5-hexadiene, 1, 4-hexadiene, 1, 4-OKUTA diene, 1, 5-OKUTA diene, 1, 6-OKUTA diene, 1, 7-OKUTA diene, ethylidene norbornene, Nonconjugated diene, such as vinyl norbornene, a dicyclopentadiene, the 7-methyl -1, 6-OKUTA diene, the 4-ethylidene-8-methyl -1, and 7-nonadiene; conjugated dienes, such as a butadiene and an isoprene, are mentioned. Especially, the diene which has a norbornene frame is desirable.

[0107]

The above dienes are one-sort independent, or can be combined two or more sorts and can be used.

[0108]

Specifically as triene, it is,

6, 10-dimethyl - 1, 5, 9 - Undeca triene,

4, 8-dimethyl - 1, 4, 8-, 8-deca triene,

5, 9-dimethyl - 1, 4, 8-, 8-deca triene,

6, 9-dimethyl - 1, 5, 8-deca triene,

6, 8, 9-trimethyl -1, 5, 8-deca triene,

6-methyl-10-methyl - 1, 5, 9-undeca triene,

The 4-ethylidene -1, 6-OKUTA diene,

The 7-methyl-4-ethylidene -1, 6-OKUTA diene,

The 4-ethylidene-8-methyl -1, 7-nonadiene (EMND),

The 7-methyl-4-ethylidene -1, 6-nonadiene,

The 7-ethyl-4-ethylidene -1, 6-nonadiene,

6, the 7-dimethyl-4-ethylidene -1, 6-OKUTA diene,

6, the 7-dimethyl-4-ethylidene -1, 6-nonadiene,

The 4-ethylidene -1, 6-deca diene,

The 7-methyl-4-ethylidene -1, 6-deca diene,

The 7-methyl-6-propyl-4-ethylidene -1, 6-OKUTA diene,

The 4-ethylidene -1, 7-nonadiene,

The 8-methyl-4-ethylidene -1, 7-nonadiene,

Disconjugation triene, such as the 4-ethylidene -1 and 7-undecane diene;

Conjugation triene, such as 1, 3, and 5-hexa triene, is mentioned.

Especially, it is 4 and 8-dimethyl - 1, 4, 8-deca triene, the 4-ethylidene-8-methyl -1, and 7-nonadiene (EMND) are desirable.

[0109]

The above triene is one-sort independent, or can be combined two or more sorts and can be used. Moreover, it can also use combining triene and diene. Especially in these polyenes, the polyene which has a norbornene frame is

desirable.

[0110]

the iodine number of the ethylene system polymer (A) using the above polyenes — usually — 1-80 — it is 5-60 preferably.

[0111]

[Effect of the Invention]

The manufacture approach of the ethylene system copolymer (A) concerning this invention is a polymerization method excellent in polymerization activity and copolymeric ability, and according to the manufacture approach of this invention, its molecular weight is high and it can obtain an ethylene system copolymer with little branching structure (A).

[0112]

The thermoplastics constituent containing the ethylene system copolymer (A) obtained by the manufacture approach concerning this invention is excellent in transparency, flexibility, heat sealing, and balance with shock resistance.

[0113]

[Example]

Hereafter, although this invention is explained still more concretely based on an example, this invention is not limited at all by this example.

[0114]

The conditions of the physical-properties trial adopted as below by this invention etc. are described.

1. Melt flow rate (MFR2) : Based on ASTM C1238, it measured under 190 degrees C and 2.16kg loading condition.

2. Melt flow rate (MFR10) : Based on ASTM C1238, it measured under 190 degrees C and 10.0kg loading condition.

[0115]

3. Ask for the melting point (Tm) and the endoergic curve of glass-transition-temperature (Tg):DSC, and set temperature of the maximum peak location to Tm.

After measurement having put the sample in the aluminum pan, having carried out the temperature up to 200 degrees C by part for 100-degree-C/and holding it for 5 minutes at 200 degrees C, it was lowered to -150 degrees C by part for 10-degree-C/, and it asked for it from the endoergic curve at the time of subsequently carrying out a temperature up by part for 10-degree-C/.

In addition, it can ask for degree of crystallinity (%) by calculating the amount of heat of fusions per unit weight, and *(ing) and asking for this by amount of heat of fusions 70 cal/g of the crystal of polyethylene from the endoergic peak at the time of DSC measurement.

[0116]

4. It measured in [limiting viscosity eta]:135 degree C and a decalin.

5. It measured at 140 degrees C with the alt.dichlorobenzene solvent using molecular-weight-distribution

[Mw/Mn]:GPC (gel permeation chromatography).

[0117]

(Synthetic example 1)

(Ethylene-butene system copolymer ()) [1-**1] Composition

After, inserting 0.3ml 1-butene 65g in the bottom of churning in addition so that may add 652.8ml of heptanes, it may continue in ordinary temperature, the 1.0 millimols / ml toluene solution of triisobutylaluminum (it abbreviates to TIBA hereafter) may be converted into an aluminum atom and the amount may serve as 0.3 millimols, the temperature up was started to reduced pressure drying and the 1.5l. autoclave which has carried out the nitrogen purge, and it was made to reach 100 degrees C.

Then, the inside of a system was pressurized so that it might be set to 8.0kg/cm²G with ethylene, 1.5ml (0.0003 mM/ml) of toluene solutions of 0.5ml and (triphenyl cull BENIUMU tetrapod (pentafluorophenyl) borate) was added for the heptane solution (0.0003 mM/ml) of the diphenylmethylen (cyclopentadienyl) fluorenyl zirconium dichloride compounded by the well-known approach, and copolymerization of ethylene and a butene was made to start.

[0118]

Diphenylmethylen (cyclopentadienyl) fluorenyl zirconium dichloride was [0.00015 millimols / liter, and the triphenyl cull BENIUMU tetrapod (pentafluorophenyl) borate of the catalyst concentration at this time] 0.0006 millimols / liter to the whole system.

Internal pressure was held to 8.0kg/cm²G by supplying ethylene continuously during the polymerization. 20 minutes after starting a polymerization, the polymerization reaction was suspended by adding methyl alcohol. The polymer solution was taken out after depressuring. The water solution which added 5ml of concentrated hydrochloric acid to 1l. of water was used at a rate of 1:1 to the polymer solution which was able to be obtained, the polymer solution was washed, and catalyst residue was made to shift to the aqueous phase. After putting this catalyst mixed solution, separation removal of the aqueous phase was carried out, distilled water washed twice further and oily water separation of the polymerization liquid phase was carried out. Subsequently, after contacting the polymerization liquid phase by which oily water separation was carried out to the bottom of the acetone of the amount of 3 times, and strong churning and depositing a polymer, the acetone fully washed and the solid-state section (copolymer) was extracted by filtration.

[0119]

The extracted solid-state section was dried by 130 degrees C and 350mmHg under nitrogen circulation for 12 hours.

The yield of the ethylene-butene system copolymer obtained as mentioned above was 18.7g, the limiting viscosity [eta] measured in 135-degree-C decalin was 2.0 dl/g, and polymerization activity was 498.7 kg/mM-cat-Hr. The melting point Tm of the obtained polymer was 21.8 degrees C, glass transition temperature Tg was -66 degree C, the ethylene content was 80.0-mol %, and the molecular weight distribution (Mw/Mn) measured by GPC were 2.3. Moreover, it was 2= 0.8g of MFRs, 10min and 10= 5.4g of MFRs / 10min of the obtained polymer, and was MFR10/MFR 2= 6.8.

[0120]

(Synthetic example 2)

(Ethylene-butene system copolymer ()) [1-**2] Composition

In the synthetic example 1, the same actuation as the synthetic example 1 was performed except having changed diphenylmethylene (cyclopentadienyl) fluorenyl zirconium dichloride into diphenylmethylene (cyclopentadienyl) 2 and 7-G tert-butyl-fluorenyl zirconium dichloride. The yield of the obtained ethylene-butene system copolymer was 37.0g, the limiting viscosity [eta] measured in 135-degree-C decalin was 2.0 dl/g, and polymerization activity was 1085.3 kg/mM-cat-Hr.

The melting point Tm of the obtained polymer was 18.2 degrees C, glass transition temperature Tg was -66.6 degree C, the ethylene content was 80.0-mol %, and the molecular weight distribution (Mw/Mn) measured by GPC were 2.2. Moreover, it was 2= 0.49g of MFRs, 10min and 10= 4.0g of MFRs / 10min of the obtained polymer, and was MFR10/MFR 2= 8.2.

[0121]

(Synthetic example 3)

(Ethylene-butene system copolymer ()) [1-**3] Composition

In the synthetic example 1, the same actuation as the synthetic example 1 was performed except having changed polymerization time amount into cyclohexylidene (cyclopentadienyl) 2 and 7-G tert-butyl-fluorenyl zirconium dichloride for diphenylmethylene (cyclopentadienyl) fluorenyl zirconium dichloride in 30 minutes. The yield of the obtained ethylene-butene system copolymer was 40.7g, the limiting viscosity [eta] measured in 135-degree-C decalin was 2.0 dl/g, and polymerization activity was 723.6 kg/mM-cat-Hr.

The melting point Tm of the obtained polymer was 3.5 degrees C, glass transition temperature Tg was -73.2 degree C, the ethylene content was 72.0-mol %, and the molecular weight distribution (Mw/Mn) measured by GPC were 2.5. Moreover, MFR2 and MFR10 of the obtained polymer cannot be measured.

[0122]

(Synthetic example 4)

(Ethylene-butene system copolymer ()) [1-**4] Composition

In the synthetic example 1, the same actuation as the synthetic example 1 was performed except having changed polymerization time amount into dimethyl methylene (cyclopentadienyl) 3 and 6-G tert-butyl-fluorenyl zirconium dichloride for diphenylmethylene (cyclopentadienyl) fluorenyl zirconium dichloride in 30 minutes. The yield of the obtained ethylene-butene system copolymer was 41.5g, the limiting viscosity [eta] measured in 135-degree-C decalin was 0.7 dl/g, and polymerization activity was 737.8 kg/mM-cat-Hr.

[0123]

The melting point Tm of the obtained polymer was 31.1 degrees C, glass transition temperature Tg was -67.8 degree C, the ethylene content was 80.0-mol %, and the molecular weight distribution (Mw/Mn) measured by GPC were 2.5. Moreover, it was 2= 125g of MFRs, 10min and 10= 830g of MFRs / 10min of the obtained polymer, and was MFR10/MFR 2= 6.6.

[0124]

(Synthetic example 5)

(Ethylene-butene system copolymer ()) [1-**5] Composition

It sets for the synthetic example 1 and they are dimethyl methylene (cyclopentadienyl) 1, 1, 4, 4, 7, 7, and 10 and 10-octamethyl about diphenylmethylene (cyclopentadienyl) fluorenyl zirconium dichloride. - The same actuation as the synthetic example 1 was performed except having changed polymerization time amount into 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, and 10-octahydro dibenzo fluorenyl zirconium dichloride in 40 minutes. The yield of the obtained ethylene-butene system copolymer was 54.1g, the limiting viscosity [eta] measured in 135-degree-C decalin was 1.03 dl/g, and polymerization activity was 721.3 kg/mM-cat-Hr.

The melting point Tm of the obtained polymer was 26.1 degrees C, glass transition temperature Tg was -61.3 degree C, the ethylene content was 80.0-mol %, and the molecular weight distribution (Mw/Mn) measured by GPC were 2.2. Moreover, it was 2= 49g of MFRs, 10min and 10= 322g of MFRs / 10min of the obtained polymer, and was MFR10/MFR 2= 6.6.

[0125]

(Synthetic example 6)

(Ethylene-butene system copolymer ()) [1-**6] Composition

It sets for the synthetic example 1 and they are diphenylmethylene (cyclopentadienyl) 1, 1, 4, 4, 7, 7, and 10 and 10-octamethyl about diphenylmethylene (cyclopentadienyl) fluorenyl zirconium dichloride. - The same actuation as the synthetic example 1 was performed except having changed polymerization time amount into 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, and 10-octahydro dibenzo fluorenyl zirconium dichloride in 50 minutes. The yield of the obtained ethylene-butene system copolymer was 31.3g, the limiting viscosity [eta] measured in 135-degree-C decalin was 3.01 dl/g, and polymerization activity was 333.9 kg/mM-cat-Hr.

The melting point T_m of the obtained polymer was 17.5 degrees C, glass transition temperature T_g was -67.2 degree C, the ethylene content was 80.0-mol %, and the molecular weight distribution (M_w/M_n) measured by GPC were 2.2. Moreover, it was $2= 0.07$ g of MFRs, 10min and $10= 0.6$ g of MFRs / 10min of the obtained polymer, and was $MFR_{10}/MFR_2= 8.6$.

[0126]

(Synthetic example 7)

(Ethylene-butene system copolymer (I)) [1-***7] Composition

In the synthetic example 1, the same actuation as the synthetic example 1 was performed except having changed polymerization time amount into the diphenyl silylene (cyclopentadienyl) 2 and 7-G tert-butyl-fluorenyl zirconium dichloride for diphenylmethylene (cyclopentadienyl) fluorenyl zirconium dichloride in 60 minutes. The yield of the obtained ethylene-butene system copolymer was 54.1g, the limiting viscosity $[\eta]$ measured in 135-degree-C decalin was 2.77 dl/g, and polymerization activity was 402.7 kg/mM-cat-Hr.

The melting point T_m of the obtained polymer was 41.1 degrees C, glass transition temperature T_g was -62.0 degree C, the ethylene content was 82.0-mol %, and the molecular weight distribution (M_w/M_n) measured by GPC were 2.4. Moreover, it was $2= 0.07$ g of MFRs, 10min and $10= 0.67$ g of MFRs / 10min of the obtained polymer, and was $MFR_{10}/MFR_2= 9.6$.

[0127]

(Example 1 of a comparison)

(Composition of an ethylene-butene system copolymer)

In addition, 0.3ml 1-butene 65g was inserted in the bottom of churning so that might add 652.8ml of heptanes, it might continue in ordinary temperature, the 1.0 millimols / ml toluene solution of triisobutylaluminum (it abbreviated to TIBA hereafter.) might be converted into an aluminum atom and the amount might serve as 0.3 millimols, the temperature up was started to reduced pressure drying and the 1.5l. autoclave which has carried out the nitrogen purge, and it was made to reach 100 degrees C. Then, the inside of a system was pressurized so that it might be set to 8.0kg/cm²G with ethylene, 1.5ml (0.03 mM/ml) of toluene solutions of 0.5ml and methyl alumino oxane was added for the heptane solution (0.0003 mM/ml) of diphenylmethylene (cyclopentadienyl) 2 and 7-G tert-butyl-fluorenyl zirconium dichloride compounded by the well-known approach, and copolymerization of ethylene and a butene was made to start. Diphenylmethylene (cyclopentadienyl) fluorenyl zirconium dichloride was [0.00015 millimols / liter, and the methyl ARUMIONO oxane of the catalyst concentration at this time] 0.06 millimols / liter to the whole system.

[0128]

Internal pressure was held to 8.0kg/cm²G by supplying ethylene continuously during the polymerization. 20 minutes after starting a polymerization, the polymerization reaction was suspended by adding methyl alcohol. The polymer solution was taken out after depressuring, the water solution which added 5ml of concentrated hydrochloric acid to 1l. of water was used at a rate of 1:1 to the polymer solution which was able to be obtained, the polymer solution was washed, and catalyst residue was made to shift to the aqueous phase. After putting this catalyst mixed solution, separation removal of the aqueous phase was carried out, distilled water washed twice further and oily water separation of the polymerization liquid phase was carried out. Subsequently, after contacting the polymerization liquid phase by which oily water separation was carried out to the bottom of the acetone of the amount of 3 times, and strong churning and depositing a polymer, the acetone fully washed and the solid-state section (copolymer) was extracted by filtration. It dried by 130 degrees C and 350mmHg under nitrogen circulation for 12 hours. The yield of the ethylene-butene system copolymer obtained as mentioned above was 9.2g, and polymerization activity was 244.8kg/mM-cat and Hr.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-51676

(P2004-51676A)

(43) 公開日 平成16年2月19日(2004.2.19)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C O 8 F 4/643	C O 8 F 4/643	4 J O 1 5
C O 8 F 4/52	C O 8 F 4/52	4 J 1 0 0
C O 8 F 210/16	C O 8 F 210/16	4 J 1 2 8

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2002-207562 (P2002-207562)	(71) 出願人	000005887
(22) 出願日	平成14年7月16日 (2002.7.16)		三井化学株式会社
			東京都港区東新橋一丁目5番2号
		(74) 代理人	100075524
			弁理士 中嶋 重光
		(74) 代理人	100070493
			弁理士 山口 和
		(72) 発明者	森 亮二
			千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化
			学株式会社内
		(72) 発明者	土肥 靖
			千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化
			学株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 エチレン系共重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い重合活性及び優れた共重合性で重合でき、分子量が高く、分岐構造の少ないエチレン系共重合体を製造することができるエチレン系共重合体の製造法を提供すること。

【解決手段】 下記式(1)または(2)の遷移金属錯体の成分(a)と、遷移金属Mと反応し、イオン性の錯体を形成しうる化合物の成分(b)よりなる触媒系で、エチレンと α オレフィン及び/又はポリエンを重合させるエチレン系共重合体(A)の製造方法。

【化1】

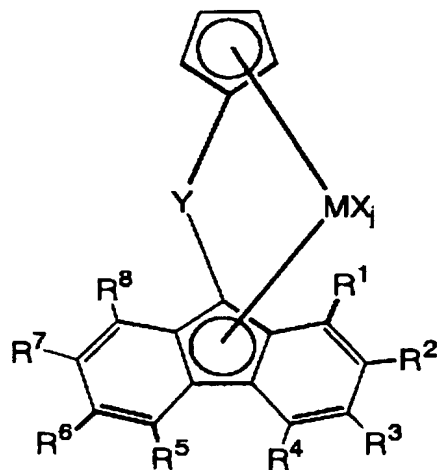
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも下記成分 (a) と、下記成分 (b) とからなる触媒系の存在下に、エチレンとエチレン以外の α -オレフィンおよび／またはポリエンを重合させることを特徴とするエチレン系共重合体 (A) の製造方法。

(a) : 下記式 (1) および (2) で表される遷移金属錯体から選ばれる少なくとも 1 種の遷移金属錯体

【化 1】

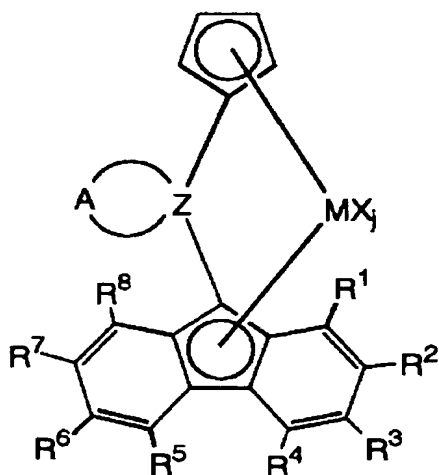


(1)

10

20

【化 2】



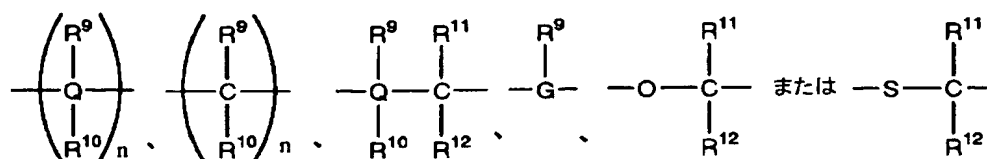
(2)

30

[式 (1) および (2) 中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基を表し、 $R^1 \sim R^8$ のうち隣接した基は互いに結合して環を形成していてもよく、Y は、酸素原子、硫黄原子、

40

【化 3】



($R^9 \sim R^{12}$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基を表し、Qはケイ素、ゲルマニウムまたは錫を表し、Gはホウ素、リンまたは窒素原子を表し、nは1～4の整数である)を表し、Aは一部不飽和結合および/または芳香族環を含んでいてもよい炭素数2～20の2価の炭化水素基を表し、AはZと共に形成する環を含めて2つ以上の環構造を含んでいてもよく、Zは炭素またはケイ素であり、Mは、Ti、Zr、Hf、Rn、Nd、SmまたはRuであり、Xは、ハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子であって、X同士は同じであっても異なる組合せであってもよく、jは1～4の整数である。]

(b)：成分(a)中の遷移金属Mと反応し、イオン性の錯体を形成しうる化合物。

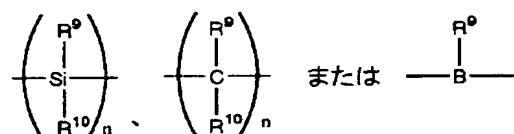
【請求項2】

前記式(1)または(2)で表される遷移金属錯体のMが、Ti、ZrまたはHfであることを特徴とする請求項1に記載のエチレン系共重合体の製造方法。

【請求項3】

前記式(1)で表される遷移金属錯体のYが、

【化4】



(式中、nは1または2で、 R^9 および R^{10} は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基である)であることを特徴とする請求項1または2に記載のエチレン系共重合体の製造方法。

【請求項4】

前記エチレン系共重合体(A)が、エチレン成分を95～50モル%およびエチレン以外の α -オレフィンおよび/またはポリエン成分を5～50モル%の割合で含むことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のエチレン系共重合体の製造方法。

【請求項5】

前記エチレン系共重合体(A)が、エチレン成分を95～50モル%およびプロレン、1-ブテン、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンから選ばれる少なくとも1種の α -オレフィンを5～50モル%の割合で含むことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のエチレン系共重合体の製造方法。

【請求項6】

前記エチレン系共重合体(A)が、エチレン成分を95～50モル%および共役もしくは非共役ジエンおよび非共約トリエンから選ばれる少なくとも1種のポリエン成分を0～20モル%の割合で含むことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のエチレン系共重合体の製造方法。

【請求項7】

前記エチレン系共重合体(A)が、エチレン成分を90～65モル%および α -オレフィン成分を10～35モル%およびポリエン成分を0～20モル%の割合で含む請求項1～6のいずれかに記載のエチレン系共重合体の製造方法。

【請求項8】

前記重合を、40～200℃の温度、0.5～10MPaの圧力で行うことを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のエチレン系共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エチレン系共重合体の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、メタロセン系触媒の存在下にエチレン系共重合体を製造する方法に関する。

【0002】

10

20

30

40

50

【発明の技術的背景】

エチレン系共重合体は、熱可塑性樹脂の改質剤として様々な用途で使用されている。エチレン系共重合体を製造する際に使用される重合触媒としてはバナジウム系触媒、メタロセン系触媒が知られている。しかしながらバナジウム触媒を使用する場合は、製造できるエチレンの組成が限られていたり、高温安定性が悪いため、製造効率に劣るという問題点があった。またメタロセン系触媒は、 α -オレフィンとの共重合性に優れ、幅広い組成で重合可能であるが、一方で高温で重合した際に分子量が伸びなかったり、分岐型ポリマーが多数生成したりして、限られた用途にしか展開できないという問題があった。

【0003】

一方、J. A. Ewenらによりシクロペンタジエンとフルオレンをイソプロピリデンで架橋したイソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(9-フルオレン)を配位子とする遷移金属触媒とアルミノキサンからなる触媒の存在下にシンジオタクティックペンタッド分率が0.7を超えるようなタクティシティの高いポリプロピレンが得られることが発見されている(J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 6255-6256)。

【0004】

上記シンジオタクティックポリプロピレン活性を示す遷移金属触媒と類似の触媒を用いて分子量の高いエチレンと α -オレフィンとの共重合体を得られることが報告されている(特開平10-226694)。しかしながらこの遷移金属触媒は、重合活性および共重合性が低く、また分子量においても、更に改善される余地があった。

【0005】

本発明者らは、このような状況に鑑み鋭意研究した結果、特定の遷移金属触媒を使用することにより、重合活性および共重合性に優れ、得られたエチレン系共重合体の分子量が高く、分岐構造の少ないことを特徴とするエチレンの製造法を見出して、本発明を完成するに至った。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、エチレンと少なくとも1種の α -オレフィンおよび/またはポリエン成分を、高い重合活性および優れた共重合性で重合させることができ、分子量が高く、分岐構造の少ないエチレン系共重合体を製造することができるエチレン系共重合体の製造法を提供することを目的としている。

【0007】

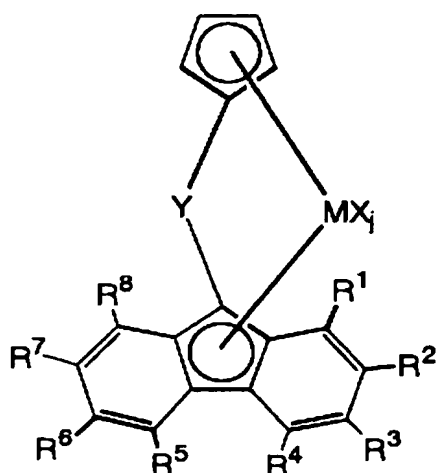
【課題を解決するための手段】

本発明は、少なくとも下記成分(a)と、下記成分(b)とからなる触媒系の存在下に、エチレンとエチレン以外の α -オレフィンおよび/またはポリエンを重合させるエチレン系共重合体(A)の製造方法を提供する。

(a): 下記式(1)および(2)で表される遷移金属錯体から選ばれた少なくとも1種の遷移金属錯体

【0008】

【化5】

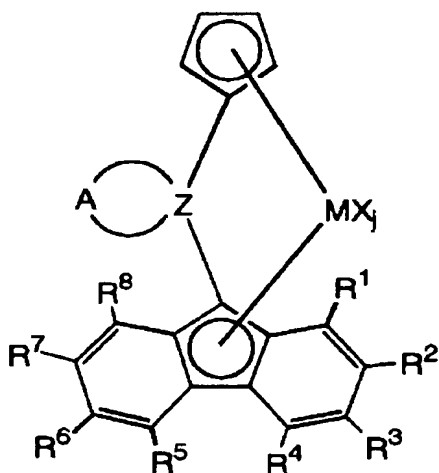


(1)

10

【 0 0 0 9 】

【 化 6 】



(2)

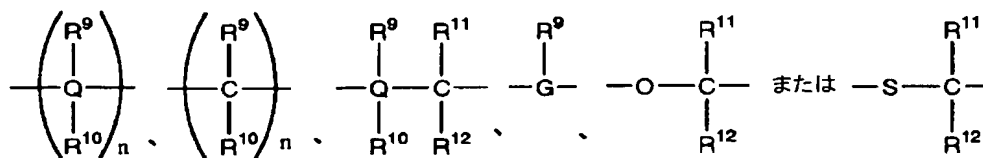
20

30

【 0 0 1 0 】

〔式（１）および（２）中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基を表し、 $R^1 \sim R^8$ のうち隣接した基は互いに結合して環を形成していてもよく、 Y は、酸素原子、硫黄原子、

【 化 7 】



40

（ $R^9 \sim R^{12}$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基を表し、 Q はケイ素、ゲルマニウムまたは錫を表し、 G はホウ素、リンまたは窒素原子を表し、 n は１～４の整数である）を表し、 A は一部不飽和結合および／または芳香族環を含んでいてもよい炭素数２～２０の２価の炭化水素基を表し、 A は Z と共に形成する環を含めて２つ以上の環構造を含んでいてもよく、 Z は炭素またはケイ素であり、 M は、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 Rn 、 Nd 、 Sm または Ru であり、 X は、ハロゲン、炭化 50

水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子であって、X同士は同じであっても異なる組合せであってもよく、jは1～4の整数である。]

(b)：成分(a)中の遷移金属Mと反応し、イオン性の錯体を形成しうる化合物。

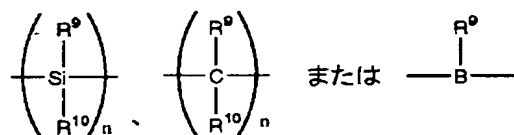
【0011】

前記式(1)または(2)で表される遷移金属錯体のMが、Ti、ZrまたはHfである前記のエチレン系共重合体の製造方法は、本発明の好ましい態様である。

【0012】

前記式(1)で表される遷移金属錯体のYが、

【化8】



10

(式中、nは1または2で、R⁹およびR¹⁰は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基である)である前記したエチレン系共重合体の製造方法は、本発明の好ましい態様である。

【0013】

前記エチレン系共重合体(A)が、エチレン成分を95～50モル%およびエチレン以外のα-オレフィンおよび/またはポリエン成分を5～50モル%の割合で含むものである前記したエチレン系共重合体の製造方法は、本発明の好ましい態様である。 20

【0014】

前記エチレン系共重合体(A)が、エチレン成分を95～50モル%およびプロレン、1-ブテン、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンから選ばれる少なくとも1種のα-オレフィンを5～50モル%の割合で含むものである前記したエチレン系共重合体の製造方法は、本発明の好ましい態様である。

【0015】

前記エチレン系共重合体(A)が、エチレン成分を95～50モル%および共役もしくは非共役ジエンおよび非共約トリエンから選ばれる少なくとも1種のポリエン成分を0～20モル%の割合で含むものである前記したエチレン系共重合体の製造方法は、本発明の好ましい態様である。 30

【0016】

前記エチレン系共重合体(A)が、エチレン成分を90～65モル%、α-オレフィン成分を10～35モル%およびポリエン成分を0～20モル%の割合で含むものである前記したエチレン系共重合体の製造方法は、本発明の好ましい態様である。

【0017】

前記重合を、40～200℃の温度、0.5～10MPaの圧力で行う前記したエチレン系共重合体の製造方法は、本発明の好ましい態様である。

【0018】

【発明実施の具体的形態】

本発明は、エチレンとエチレン以外のα-オレフィンおよび/またはポリエンを重合させるエチレン系共重合体の製造方法を提供するものである。 40

本発明に係わるエチレン系共重合体(A)は、メタロセン系触媒の存在下に、エチレンとエチレン以外のα-オレフィンおよび/またはポリエンを重合させることにより得ることができる。

【0019】

このようなメタロセン系触媒として、少なくとも下記成分(a)と、下記成分(b)とからなる触媒系が提供される。

【0020】

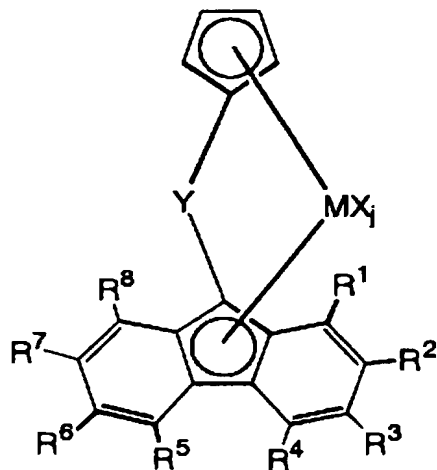
(a)：下記式(1)または(2)で表される遷移金属錯体から選ばれた少なくとも1種 50

の遷移金属錯体。

(b) : 成分 (a) 中の遷移金属 M と反応し、イオン性の錯体を形成しうる化合物。

【0021】

【化9】

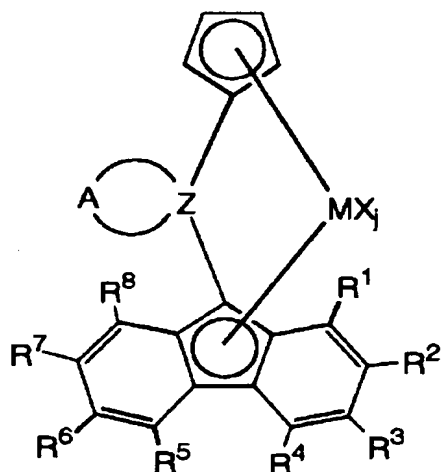


(1)

10

【0022】

【化10】



(2)

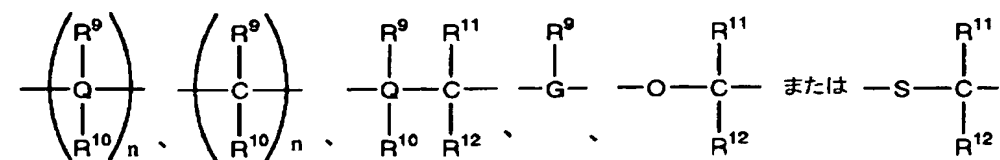
20

30

【0023】

式 (1) および (2) 中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素、炭化水素基またはケイ素含有炭化水素基を表し、 $R^1 \sim R^8$ のうち隣接した基は互いに結合して環を形成していてもよく、Y は、酸素原子、硫黄原子、

【化11】



($R^9 \sim R^{12}$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基を表し、Q はケイ素、ゲルマニウムまたは錫を表し、G はホウ素、リンまた

40

50

は窒素原子を表し、 n は1～4の整数である)であり、 A は一部不飽和結合および/または芳香族環を含んでもよい炭素数2～20の2価の炭化水素基を表し、 A は Z と共に形成する環を含めて2つ以上の環構造を含んでもよく、 Z は炭素またはケイ素であり、 M は、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 Rn 、 Nd 、 Sm または Ru であり、 X は、ハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子であって、 X 同士は同じであっても異なる組合せであってもよく、 j は1～4の整数である。

【0024】

本発明で成分(a)として用いられる遷移金属錯体を表す前記式(1)および(2)において、炭化水素基としては、好ましくは炭素数1～20のアルキル基、炭素数7～20のアリールアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアルキルアリール基であり、1つ以上の環構造を含んでもよい。その具体例としては、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、2-メチルプロピル、1, 1-ジメチルプロピル、2, 2-ジメチルプロピル、1, 1-ジエチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1, 1, 2, 2-テトラメチルプロピル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、1, 1-ジメチルブチル、1, 1, 3-トリメチルブチル、ネオペンチル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシル、1-メチル-1-シクロヘキシル、1-アダマンチル、2-アダマンチル、2-メチル-2-アダマンチル、メンチル、ノルボルニル、ペンジル、2-フェニルエチル、1-テトラヒドロナフチル、1-メチル-1-テトラヒドロナフチル、フェニル、ナフチル、トリルなどが挙げられる。

【0025】

ケイ素含有炭化水素基としては、好ましくはケイ素数1～4、炭素数3～20のアルキルまたはアリールシリル基であり、その具体例としては、トリメチルシリル、*tert*-ブチルジメチルシリル、トリフェニルシリル等が挙げられる。

【0026】

本発明において、上記一般式(1)および(2)の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 は、水素、炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基から選ばれる原子もしくは基であって、それぞれ同一でも異なってもよい。好ましい炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基の具体例としては、上記と同様のものを挙げるができる。

【0027】

また、 $R^1 \sim R^8$ のうち隣接した基は、互いに結合して環を形成してもよい。そのような環が形成された結果得られる置換フルオレニル基として、ベンゾフルオレニル、ジベンゾフルオレニル、オクタヒドロジベンゾフルオレニル、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル等を挙げるができる。

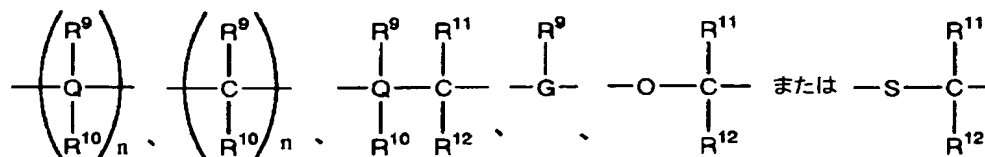
【0028】

さらに、フルオレン環上の $R^1 \sim R^8$ の原子もしくは基は、合成上の容易さから左右対称、すなわち $R^1 = R^8$ 、 $R^2 = R^7$ 、 $R^3 = R^6$ 、 $R^4 = R^5$ であることが好ましく、無置換フルオレン、3, 6-二置換フルオレン、2, 7-二置換フルオレンまたは2, 3, 6, 7-四置換フルオレンであることがより好ましい。ここでフルオレン環上の3位、6位、2位、7位はそれぞれ R^3 、 R^6 、 R^2 、 R^7 に対応する。

【0029】

前記一般式(1)の場合は、 Y は、酸素原子、硫黄原子、

【化12】



を意味し、その際 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は、それぞれ同じでも異なってもよい

く、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基、Qはケイ素、ゲルマニウムまたは錫、Gはホウ素、リンまたは窒素原子であり、nは1～4の整数である。

【0030】

好ましい具体例として、例えば、メチレン、エチレン、ジメチルメチレン、ジイソプロピルメチレン、メチルtert-ブチルメチレン、ジシクロヘキシルメチレン、メチルシクロヘキシルメチレン、メチルフェニルメチレン、ジフェニルメチレン、メチルナフチルメチレン、ジナフチルメチレン、テトラメチルエチレンまたはジメチルシリレン、ジイソプロピルシリレン、メチルtert-ブチルシリレン、ジシクロヘキシルシリレン、メチルシクロヘキシルシリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルナフチルシリレン、ジナフチルシリレン、テトラメチルジシリレン等を挙げることができる。

10

【0031】

前記一般式(2)の場合は、Zは一部不飽和結合および/または芳香族環を含んでいてもよい炭素数2～20の2価の炭化水素基Aと結合し、シクロアルキリデン基またはシクロメチレンシリレン基等を構成する。また、AはZと共に形成する環を含めて2つ以上の環構造を含んでいてもよい。

【0032】

好ましい具体例として、例えば、シクロプロピリデン、シクロブチリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、シクロヘプチリデン、ビシクロ[3.3.1]ノニリデン、ノルボルニリデン、アダマンチリデン、テトラヒドロナフチリデン、ジヒドロインダニリデン、シクロジメチレンシリレン、シクロトリメチレンシリレン、シクロテトラメチレンシリレン、シクロペンタメチレンシリレン、シクロヘキサメチレンシリレン、シクロヘプタメチレンシリレンなどを挙げることができる。

20

【0033】

本発明において、前記一般式(1)または(2)のMとしては、Ti、Zr、Hf、Rn、Nd、Sm、Ruなどが挙げられる。

【0034】

Xは、ハロゲン、炭素数1～20の炭化水素基、アニオン配位子、または孤立電子対で配位可能な中性配位子であり、X同士は同一でも異なる組合せであってもよい。ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、炭化水素基の具体例としては、上記と同様のものを挙げることができる。アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-ブトキシ、フェノキシ等のアルコキシ基、アセテート、ベンゾエート等のカルボキシレート基、メシレート、トシレート等のスルホネート基等が挙げられる。孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物、またはテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類が挙げられる。これらのうち、Xは同一でも異なった組み合わせでもよいが、少なくとも一つはハロゲンまたはアルキル基であるのが好ましい。

30

【0035】

以下に本発明における前記一般式(1)または(2)で表される遷移金属錯体の具体例を示すが、特にこれによって本発明の範囲が限定されるものではない。

40

【0036】

まず遷移金属錯体の、シクロペンタジエニル環部分(Cp)、金属部分(MX_j)を除いたリガンド構造を、表記上、Bridge(架橋部分)とFlu(フルオレニル環部分)の2つに分けることとする。

【0037】

部分構造Bridgeの具体例を、表1のa1～a18に示し、部分構造Fluの具体例を表2のb1～b9に示す。Bridgeの具体例において、黒丸(●)で示した点は、それぞれCpおよびFluと結合する点を表し、Fluの具体例において黒丸で示した点は、Bridgeと結合する点を表す。

【0038】

50

表 3 には、B r i d g e および F l u の組み合わせによるリガンド構造の具体例を、a 1
～ a 1 8 と b 1 ～ b 9 の組み合わせとして示す。

【 0 0 3 9 】

【 表 1 】

	a1
	a2
	a3
	a4
	a5
	a6
	a7
	a8
	a9

	a10
	a11
	a12
	a13
	a14
	a15
	a16
	a17
	a18

10

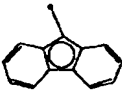
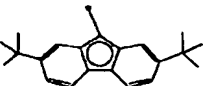
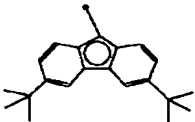
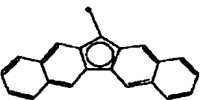
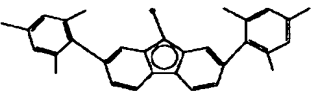
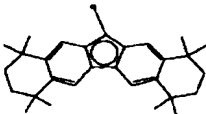
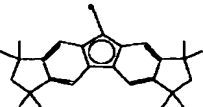
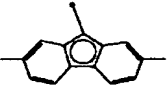
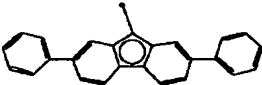
20

30

40

【 0 0 4 0 】

【 表 2 】

	b1
	b2
	b3
	b4
	b5
	b6
	b7
	b8
	b9

10

20

30

【 0 0 4 1 】

【 表 3 】

No.	Bridge	Flu
1	a1	b1
2	a1	b2
3	a1	b3
4	a1	b4
5	a1	b5
6	a1	b6
7	a1	b7
8	a1	b8
9	a1	b9
10	a2	b1
11	a2	b2
12	a2	b3
13	a2	b4
14	a2	b5
15	a2	b6
16	a2	b7
17	a2	b8
18	a2	b9
19	a3	b1
20	a3	b2
21	a3	b3
22	a3	b4
23	a3	b5
24	a3	b6
25	a3	b7
26	a3	b8
27	a3	b9
28	a4	b1
29	a4	b2
30	a4	b3
31	a4	b4
32	a4	b5
33	a4	b6
34	a4	b7
35	a4	b8
36	a4	b9
37	a5	b1
38	a5	b2
39	a5	b3
40	a5	b4
41	a5	b5
42	a5	b6
43	a5	b7
44	a5	b8
45	a5	b9

No.	Bridge	Flu
46	a6	b1
47	a6	b2
48	a6	b3
49	a6	b4
50	a6	b5
51	a6	b6
52	a6	b7
53	a6	b8
54	a6	b9
55	a7	b1
56	a7	b2
57	a7	b3
58	a7	b4
59	a7	b5
60	a7	b6
61	a7	b7
62	a7	b8
63	a7	b9
64	a8	b1
65	a8	b2
66	a8	b3
67	a8	b4
68	a8	b5
69	a8	b6
70	a8	b7
71	a8	b8
72	a8	b9
73	a9	b1
74	a9	b2
75	a9	b3
76	a9	b4
77	a9	b5
78	a9	b6
79	a9	b7
80	a9	b8
81	a9	b9
82	a10	b1
83	a10	b2
84	a10	b3
85	a10	b4
86	a10	b5
87	a10	b6
88	a10	b7
89	a10	b8
90	a10	b9

No.	Bridge	Flu
91	a11	b1
92	a11	b2
93	a11	b3
94	a11	b4
95	a11	b5
96	a11	b6
97	a11	b7
98	a11	b8
99	a11	b9
100	a12	b1
101	a12	b2
102	a12	b3
103	a12	b4
104	a12	b5
105	a12	b6
106	a12	b7
107	a12	b8
108	a12	b9
109	a13	b1
110	a13	b2
111	a13	b3
112	a13	b4
113	a13	b5
114	a13	b6
115	a13	b7
116	a13	b8
117	a13	b9
118	a14	b1
119	a14	b2
120	a14	b3
121	a14	b4
122	a14	b5
123	a14	b6
124	a14	b7
125	a14	b8
126	a14	b9

No.	Bridge	Flu
127	a15	b1
128	a15	b2
129	a15	b3
130	a15	b4
131	a15	b5
132	a15	b6
133	a15	b7
134	a15	b8
135	a15	b9
136	a16	b1
137	a16	b2
138	a16	b3
139	a16	b4
140	a16	b5
141	a16	b6
142	a16	b7
143	a16	b8
144	a16	b9
145	a17	b1
146	a17	b2
147	a17	b3
148	a17	b4
149	a17	b5
150	a17	b6
151	a17	b7
152	a17	b8
153	a17	b9
154	a18	b1
155	a18	b2
156	a18	b3
157	a18	b4
158	a18	b5
159	a18	b6
160	a18	b7
161	a18	b8
162	a18	b9

10

20

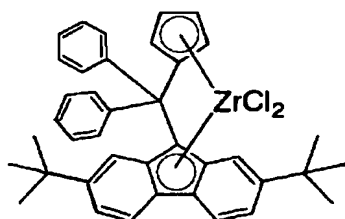
30

【 0 0 4 2 】

上記の表 3 に従えば、No. 74 のリガンド構造は、a 9 - b 2 の組み合わせを意味し、金属部分である $M \times j$ が $ZrCl_2$ の場合は、Cp は無置換のシクロペンタジエニル基であるので、下記の遷移金属錯体を例示したことになる。

【 0 0 4 3 】

【 化 1 3 】



【 0 0 4 4 】

$M \times j$ の具体的な例示としては、 $ZrCl_2$ 、 $ZrBR_2$ 、 $ZrMe_2$ 、 $Zr(OTs)$

40

50

$Zr(OMs)_2$ 、 $Zr(OTf)_2$ 、 $TiCl_2$ 、 $TiBr_2$ 、 $TiMe_2$ 、 $Ti(OTs)_2$ 、 $Ti(OMs)_2$ 、 $Ti(OTf)_2$ 、 $HfCl_2$ 、 $HfBr_2$ 、 $HfMe_2$ 、 $Hf(OTs)_2$ 、 $Hf(OMs)_2$ などを挙げることができる。

【 0 0 4 5 】

上記のような本発明の遷移金属錯体は、単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

【 0 0 4 6 】

また上記のような本発明の遷移金属錯体は、粒子状担体に担持させて用いることもできる。本発明で必要に応じて用いられる担体は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体が好ましく使用できる。

このうち無機化合物としては、無機酸化物、無機ハロゲン化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物を挙げることができる。

【 0 0 4 7 】

イオン交換性層状珪酸塩を用いた場合は、担体としての機能に加えて、そのイオン交換性の性質および層状構造を利用することにより、アルキルアルミノキサンのような有機アルミニウムオキシ化合物の使用量を減らすことも可能である。イオン交換性層状珪酸塩は、天然には主に粘土鉱物の主成分として産出されるが、特に天然産のものに限らず、人口合成物であってもよい。粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状珪酸塩の具体例としては、カオリナイト、モンモリロナイト、ヘクトライト、ベントナイト、スメクタイト、パーミキュライト、テニオライト、合成雲母、合成ヘクトライト等を挙げることができる。

【 0 0 4 8 】

有機化合物としては、粒径が5～300 μm の範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2～14の α -オレフィンを中心成分として生成される(共)重合体、ビニルシクロヘキサン、スチレンを中心成分として生成される(共)重合体、またはこれら(共)重合体にアクリル酸、アクリル酸エステル、無水マレイン酸等の極性モノマーを共重合またはグラフト重合させて得られる極性官能基を有する重合体または変成体を例示することができる。これらの粒子状担体は、単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

【 0 0 4 9 】

本発明においては、エチレン系共重合体(A)を製造するための触媒としては、上記したようなメタロセン系触媒が好ましく用いられる。

【 0 0 5 0 】

< (b) イオン化イオン性化合物 >

次に、本発明のメタロセン系触媒を形成する成分(b)について説明する。

成分(b)は、成分(a)中の遷移金属Mと反応し、イオン性の錯体を形成する化合物、すなわちイオン化イオン性化合物である。

【 0 0 5 1 】

本発明で成分(b)として用いられる、遷移金属化合物(a)と反応してイオン対を形成する化合物(以下、「イオン化イオン性化合物」という。)としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。

【 0 0 5 2 】

イオン化イオン性化合物として使用できるルイス酸としては、 BR_3 (Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である)で示される化合物を挙げることができる。具体的には、たとえばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3, 5-

10

20

30

40

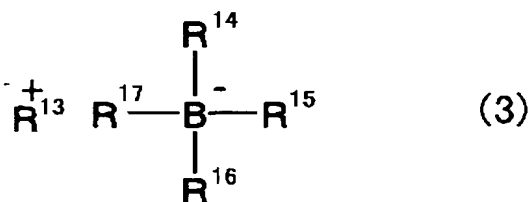
50

ジフルオロフェニル) ボロン、トリス (4 - フフルオロメチルフェニル) ボロン、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボロン、トリス (p - トリル) ボロン、トリス (o - トリル) ボロン、トリス (3 , 5 - ジメチルフェニル) ボロンなどが挙げられる。

【 0 0 5 3 】

イオン化イオン性化合物として使用できるイオン性化合物の例として、下記一般式 (3) で表される化合物が挙げられる。

【 化 1 4 】



10

【 0 0 5 4 】

式中、 R^{13+} はカチオンであり、好ましいものとして、 H^+ 、カルベニウムカチオン、オキシニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘブチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

20

【 0 0 5 5 】

$R^{14} \sim R^{17}$ は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。

【 0 0 5 6 】

前記カルベニウムカチオンとして、具体的にはトリフェニルカルベニウムカチオン、トリス (メチルフェニル) カルベニウムカチオン、トリス (ジメチルフェニル) カルベニウムカチオンなどの三置換カルベニウムカチオンなどが挙げられる。

【 0 0 5 7 】

前記アンモニウムカチオンとして、具体的にはトリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリ (n - プロピル) アンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリ (n - ブチル) アンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン、N, N - ジメチルアニリニウムカチオン、N, N - ジエチルアニリニウムカチオン、N, N - 2, 4, 6 - ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN, N - ジアルキルアニリニウムカチオン、ジイソプロピルアンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

30

【 0 0 5 8 】

前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリス (メチルフェニル) ホスホニウムカチオン、トリス (ジメチルフェニル) ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

40

【 0 0 5 9 】

上記のうち、 R^{13+} としては、カルベニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルベニウムカチオン、N, N - ジメチルアニリニウムカチオン、N, N - ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

【 0 0 6 0 】

前記一般式 (3) で表されるイオン性化合物が、カルベニウム塩であるとき、その具体的としては、トリフェニルカルベニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (3 , 5 - ジトリフルオロメチルフェニル) ボレート、トリス (4 - メチルフェニル) カルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリス (3 , 5 - ジメチ

50

ルフェニル) カルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートなどを挙げる
ことができる。

【 0 0 6 1 】

また前記一般式 (3) で表されるイオン性化合物がアンモニウム塩であるとき、アンモニウム塩としてはトリアルキル置換アンモニウム塩、N, N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩などを挙げる
ことができる。

【 0 0 6 2 】

トリアルキル置換アンモニウム塩の具体例としては、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラフェニルボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス (p-トリル) ボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス (o-トリル) ボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) ボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) ボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラキス (4-トリフルオロメチルフェニル) ボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラキス (3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル) ボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラキス (o-トリル) ボレートなどが挙げられる。

【 0 0 6 3 】

N, N-ジアルキルアニリニウム塩の具体例としては、N, N-ジメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル) ボレート、N, N-ジエチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N, N-ジエチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N-ジエチルアニリニウムテトラキス (3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル) ボレート、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートなどが挙げられる。

【 0 0 6 4 】

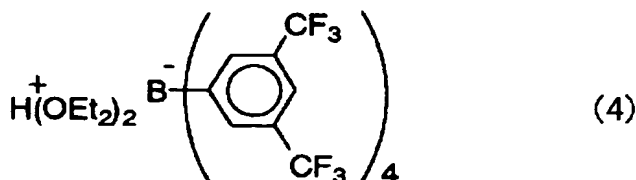
ジアルキルアンモニウム塩の具体例としては、ジ (1-プロピル) アンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラフェニルボレートなどが挙げられる。

【 0 0 6 5 】

イオン性化合物の他の例としてさらに、フェロセニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N, N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、あるいは下記式 (4)、(5)、(6) または (7) で表されるボレート化合物などを挙げる
こともできる。

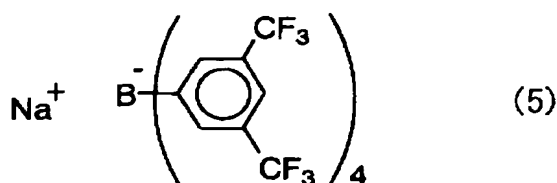
【 0 0 6 6 】

【 化 1 5 】



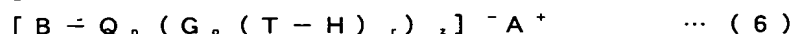
(式中、E t はエチル基を示す。)

【化 1 6】



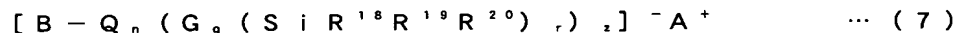
【 0 0 6 7 】

10



ここで、Bはホウ素を表し、Gは多結合性ヒドロカーボンラジカルを表し、TはO、S、NR¹⁷またはPR¹⁷を表し、R¹⁷はヒドロカルバニルラジカル、トリヒドロカルバニルシリルラジカル、トリヒドロカルバニルゲルマニウムラジカル、またはハイドライドを表し、qは1以上の整数であり、Qは、ハイドライド、ジヒドロカルビルアミド、ハライド、ヒドロカルビルオキシド、アルコキシド、アリルオキシド、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルラジカルを表し、n+zは4の整数である。

【 0 0 6 8 】



ここで、Bはホウ素を表す。Gは多結合性ヒドロカーボンラジカルを表し、Qは、ハイドライド、ジヒドロカルビルアミド、ハライド、ヒドロカルビルオキシド、アルコキシド、アリルオキシド、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルラジカルまたはペンタフルオロベンジルラジカルを表し、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰は、それぞれ同じでも異なっていてよく、ヒドロカルバニルラジカル、トリヒドロカルバニルシリルラジカル、トリヒドロカルバニルゲルマニウムラジカル、水素ラジカル、アルコキシラジカル、ヒドロキシラジカルまたはハロゲン化合物ラジカルを表し、n+zは4の整数である。

【 0 0 6 9 】

前記式(6)で表される化合物は、活性水素を含むボレート化合物である。式(6)中、Gは多結合性ヒドロカーボンラジカルを表し、好ましい多結合性ヒドロカーボンとしては炭素数1~20を含むアルキレン、アリレン、エチレン、アルカリレンラジカルであり、Gの好ましい例としては、フェニレン、ビスフェニレン、ナフタレン、メチレン、エチレン、1,3-プロピレン、1,4-ブタジエン、pフェニレンメチレンがあげられる。多結合性ラジカルGはr+1の結合、すなわち一つの結合はボレートアニオンと結合し、Gのその他の結合rは(T-H)基と結合する。A⁺はカチオンである。

【 0 0 7 0 】

上記式(6)中のTはO、S、NR¹⁷、またはPR¹⁷を表し、R¹⁷はヒドロカルバニルラジカル、トリヒドロカルバニルシリルラジカル、トリヒドロカルバニルゲルマニウムラジカル、またはハイドライドを表す。qは1以上の整数で好ましくは1である。T-Hグループとしては、-OH、-SH、-NR¹⁷H、または-PR¹⁷Hが挙げられ、ここでR¹⁷は炭素数1~18好ましくは炭素数1~10のヒドロカルビニルラジカルまたは水素である。好ましいR¹⁷グループはアルキル、シクロアルキル、アリル、アリルアルキルまたは炭素数1~18を有するアルキルアリルである。-OH、-SH、-NR¹⁷Hまたは-PR¹⁷Hは、例えば、-C(O)-OH、-C(S)-SH-C(O)-NR¹⁷H、およびC(O)-PR¹⁷Hでもかまわない。最も好ましい活性水素を有する基は-OH基である。Qは、ハイドライド、ジヒドロカルビルアミド、好ましくはジアルキルアミド、ハライド、ヒドロカルビルオキシド、アルコキシド、アリルオキシド、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルラジカルなどである。ここでn+zは4である。

【 0 0 7 1 】

上記式(6)の[B-Q_n(G_r(T-H)_r)_z]として、例えば、トリフェニル(ヒドロキシフェニル)ボレート、ジフェニル-ジ(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリフ

エニル (2 , 4 - ジヒドロキシフェニル) ポレート、トリ (p - トリル) (ヒドロキシフェニル) ポレート、トリス - (ペンタフルオロフェニル) (ヒドロキシフェニル) ポレート、トリス - (2 , 4 - ジメチルフェニル) (ヒドロキシフェニル) ポレート、トリス - (3 , 5 - ジメチルフェニル) (ヒドロキシフェニル) ポレート、トリス - (3 , 5 - ジートリフルオロメチルフェニル) (ヒドロキシフェニル) ポレート、トリス - (ペンタフルオロフェニル) (2 - ヒドロキシエチル) ポレート、トリス - (ペンタフルオロフェニル) (4 - ヒドロキシブチル) ポレート、トリス - (ペンタフルオロフェニル) (4 - ヒドロキシシクロヘキシル) ポレート、トリス - (ペンタフルオロフェニル) (4 - (4 , - ヒドロキシフェニル) フェニル) ポレート、トリス - (ペンタフルオロフェニル) (6 - ヒドロキシ - 2 ナフチル) ポレートなどが挙げられ、最も好ましくはトリス (ペンタフルオロフェニル) (4 - ヒドロキシフェニル) ポレートである。さらに上記ポレート化合物の - OH 基を - NHR (ここで、R はメチル、エチルまたは t - ブチル) で置換したものも好ましい。

10

【 0 0 7 2 】

ポレート化合物の対カチオンである A^+ としては、カルボニウムカチオン、トロピルリウムカチオン、アンモニウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオンなどが挙げられる。またそれ自身が還元されやすい金属の陽イオンや有機金属の陽イオンも挙げられる。これらカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムイオン、ジフェニルカルボニウムイオン、シクロヘプタトリニウム、インデニウム、トリエチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、ジプロピルアンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム、トリオクチルアンモニウム、N, N - ジメチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、2 , 4 , 6 - ペンタメチルアンモニウム、N, N - ジメチルフェニルアンモニウム、ジ - (i - プロピル) アンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム、トリフェニルホスホニウム、トリホスホニウム、トリジメチルフェニルホスホニウム、トリ (メチルフェニル) ホスホニウム、トリフェニルホスホニウムイオン、トリフェニルオキソニウムイオン、トリエチルオキソニウムイオン、ピリニウム、銀イオン、金イオン、白金イオン、銅イオン、パラジウムイオン、水銀イオン、フェロセニウムイオンなどが挙げられる。なかでも特にアンモニウムイオンが好ましい。

20

【 0 0 7 3 】

前記式 (7) で表される化合物は、シリル基を含むポレート化合物である。式 (7) 中、B はホウ素を表す。G は多結合性ヒドロカーボンラジカルを表し、好ましい多結合性ヒドロカーボンとしては炭素数 1 ~ 20 を含むアルキレン、アリレン、エチレン、アルカリレンラジカルであり、G の好ましい例としては、フェニレン、ビスフェニレン、ナフタレン、メチレン、エチレン、1 , 3 - プロピレン、1 , 4 - ブタジエン、p フェニレンメチレンがあげられる。多結合性ラジカル G は $r + 1$ の結合、すなわち一つの結合はポレートアニオンと結合し、G のその他の結合 r は (Si R¹⁸ R¹⁹ R²⁰) 基と結合する。 A^+ はカチオンである。

30

【 0 0 7 4 】

上記式 (7) 中の R¹⁸、R¹⁹、R²⁰ は、ヒドロカルバニルラジカル、トリヒドロカルバニルシリルラジカル、トリヒドロカルバニルゲルマニウムラジカル、水素ラジカル、アルコキシラジカル、ヒドロキシラジカルまたはハロゲン化合物ラジカル、を表す。R¹⁸、R¹⁹、R²⁰ は、同一でも異なってもよい。Q は、ハイドライド、ジヒドロカルビルアミド、好ましくはジアルキルアミド、ハライド、ヒドロカルビルオキシド、アルコキシド、アリルオキシド、ハイドロカルビル、置換ハイドロカルビルラジカルなどであり、さらに好ましくはペンタフルオロベンジルラジカルである。ここで $n + z$ は 4 である。

40

【 0 0 7 5 】

上記式 (7) の [B - Q_n (G_z (Si R¹⁸ R¹⁹ R²⁰)_r)_z] として、例えば、トリフェニル (4 - ジメチルクロロシリルフェニル) ポレート、ジフェニル - ジ (4 - ジ

50

メチルククロシリルフェニル) ポレート、トリフェニル (4-ジメチルメトキシシリルフェニル) ポレート、トリ (p-トリル) (4-トリエトキシシリルフェニル) ポレート、トリス- (ペンタフルオロフェニル) (4-ジメチルククロシリルフェニル) ポレート、トリス- (ペンタフルオロフェニル) (4-ジメチルメトキシシリルフェニル) ポレート、トリス- (ペンタフルオロフェニル) (4-トリメトキシシリルフェニル) ポレート、トリス- (ペンタフルオロフェニル) (6-ジメチルククロシリル-2ナフチル) ポレートなどが挙げられる。

【0076】

ポレート化合物の対カチオンである A^+ は 上記式 (6) 中の A^+ と同じものが挙げられる。

10

【0077】

イオン化イオン性化合物として使用できるボラン化合物として、具体的にはたとえばデカボラン (14)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ノナポレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] デカポレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ウンデカポレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ドデカポレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] デカクロロデカポレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ドデカクロロデカポレートなどのアニオンの塩、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ドデカハイドライドドデカポレート) コバルト酸塩 (111)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ドデカハイドライドドデカポレート) ニッケル酸塩 (111) などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

20

【0078】

イオン化イオン性化合物として使用できるカルボラン化合物として、具体的には、たとえば4-カルバノナボラン (14)、1, 3-ジカルバノナボラン (13)、6, 9-ジカルバデカボラン (14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1, 3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1, 3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1, 3-ジメチル-1, 3-ジカルバノナボラン、7, 8-ジカルバウンデカボラン (13)、2, 7-ジカルバウンデカボラン (13)、ウンデカハイドライド-7, 8-ジメチル-7, 8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2, 7-ジカルバウンデカボラン、トリ (n-ブチル) アンモニウム1-カルバデカポレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム1-カルバドデカポレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカポレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムプロモ-1-カルバドデカポレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム6-カルバデカポレート (14)、トリ (n-ブチル) アンモニウム6-カルバデカポレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウム7-カルバウンデカポレート (13)、トリ (n-ブチル) アンモニウム7, 8-ジカルバウンデカポレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウム2, 9-ジカルバウンデカポレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7, 9-ジカルバウンデカポレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7, 9-ジカルバウンデカポレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7, 9-ジカルバウンデカポレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7, 9-ジカルバウンデカポレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7, 8-ジカルバウンデカポレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-4, 6-ジプロモ-7-カルバウンデカポレートなどのアニオンの塩；

30

40

トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-1, 3-ジカルバノナポレート) コバルト酸塩 (111)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカポレート) 鉄酸塩 (111)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカポレート) コバルト酸塩 (111)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-

50

ジカルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (1 1 1) 、トリ (n - ブチル) アンモニウム
 ビス (ウンデカハイドライド - 7 , 8 - ジカルバウンデカボレート) 銅酸塩 (1 1 1) 、
 トリ (n - ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド - 7 , 8 - ジカルバウンデ
 カボレート) 金酸塩 (1 1 1) 、トリ (n - ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライ
 ド - 7 , 8 - ジメチル - 7 , 8 - ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (1 1 1) 、トリ
 (n - ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド - 7 , 8 - ジメチル - 7 , 8 - ジカ
 ルバウンデカボレート) クロム酸塩 (1 1 1) 、トリ (n - ブチル) アンモニウムビス (10
 トリブromoオクタハイドライド - 7 , 8 - ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (1
 1 1) 、トリス [トリ (n - ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド - 7 -
 カルバウンデカボレート) クロム酸塩 (1 1 1) 、ビス [トリ (n - ブチル) アンモニウ
 ム] ビス (ウンデカハイドライド - 7 - カルバウンデカボレート) マンガン酸塩 (1 V)
 、ビス [トリ (n - ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド - 7 - カルバウ
 ンデカボレート) コバルト酸塩 (1 1 1) 、ビス [トリ (n - ブチル) アンモニウム] ビ
 ス (ウンデカハイドライド - 7 - カルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (1 V) などの
 金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【 0 0 7 9 】

イオン性化合物として使用できるヘテロポリ化合物は、ケイ素、リン、チタン、ゲルマニ
 ウム、ヒ素および錫から選ばれる原子と、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタング
 ステンから選ばれる 1 種または 2 種以上の原子からなっている。具体的には、リンバナジ
 ン酸、ゲルマノバナジン酸、ヒ素バナジン酸、リンニオブ酸、ゲルマノニオブ酸、シリコ 20
 ノモリブデン酸、リンモリブデン酸、チタンモリブデン酸、ゲルマノモリブデン酸、ヒ素
 モリブデン酸、錫モリブデン酸、リントングステン酸、ゲルマノタングステン酸、錫タン
 グステン酸、リンモリブドバナジン酸、リントングストバナジン酸、ゲルマノタングス
 トバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、ゲルマノモリブドタングストバナ
 ジン酸、リンモリブドタングステン酸、リンモリブドニオブ酸、およびこれらの酸の塩、
 例えば周期表第 1 族または 2 族の金属、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、
 ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリ
 ウム等との塩、トリフェニルエチル塩等との有機塩が使用できるが、この限りではない。

【 0 0 8 0 】

上記のような (b) イオン化イオン性化合物は、1 種単独でまたは 2 種以上組み合わせて用 30
 いられる。

【 0 0 8 1 】

また上記のようなイオン化イオン性化合物と一緒に有機アルミニウム化合物および／または
 有機アルミニウムオキシ化合物を用いることもできる。

イオン化イオン性化合物は、上述した粒子状担体に担持させて用いることもできる。

【 0 0 8 2 】

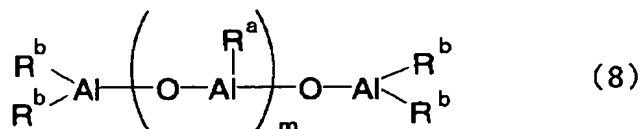
有機アルミニウム化合物としては、分子内に少なくとも 1 個の A 1 - 炭素結合を有する化
 合物が利用できる。このような化合物の好ましい例としては、トリエチルアルミニウム、
 トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムを挙げることができる。

【 0 0 8 3 】

有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンが好ましく用いられる。従
 来公知のアルミノキサン (アルモキサン) としては、具体的には、下記一般式 (8) およ
 び (9) で表されるものを挙げることができる。

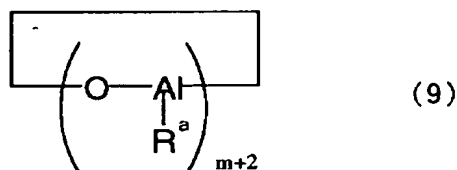
【 0 0 8 4 】

【 化 1 7 】



【 0 0 8 5 】

【 化 1 8 】



10

【 0 0 8 6 】

式 (8) および (9) 中、 R^a および R^b は、それぞれ同一でも異なってもよく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、特に好ましくはメチル基である。 m は 2 以上の整数であり、好ましくは 5 ~ 40 の整数である。

【 0 0 8 7 】

本発明においては、上記エチレン共重合体 (A) 製造用の触媒としては、前記のようなメタロセン系触媒が用いられるが、必要に応じてメタロセン系触媒以外の、従来公知の触媒、たとえば ▲ 1 ▼ 固体状チタン触媒成分と有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒、▲ 2 ▼ 可溶性バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒などを併用することもできる。

【 0 0 8 8 】

本発明では、上記のようなメタロセン触媒の存在下に、エチレンと少なくともエチレン以外の α -オレフィンおよび／またはポリエン成分を、液相または気相で共重合させる。

【 0 0 8 9 】

液相で重合させる場合、一般に炭化水素溶媒が用いられるが、 α -オレフィンを溶媒として用いてもよい。共重合はバッチ法または連続法のいずれの方法でも行うことができる。液相で重合させる場合は懸濁重合、溶液 (エチレン共重合体が溶媒に溶解している) 重合が用いられるが、エチレン共重合体の密度が 0. 90 以下の低密度エチレン共重合体を製造する場合は溶液重合が好ましい。

【 0 0 9 0 】

メタロセン系触媒を用い、共重合をバッチ法で実施する場合には、重合系内の遷移金属錯体成分 (a) の濃度は、重合容積 1 リットル当り、通常 0. 00005 ~ 1 ミリモル、好ましくは 0. 0001 ~ 0. 5 ミリモルの量で用いられる。

40

【 0 0 9 1 】

イオン化イオン性化合物は、遷移金属錯体成分に対するイオン化イオン性化合物のモル比 (イオン化イオン性化合物 / メタロセン化合物) で、0. 5 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10 となるような量で用いられる。

【 0 0 9 2 】

また有機アルミニウム化合物が用いられる場合には、重合容積 1 リットル当り、通常約 0 ~ 5 ミリモル、好ましくは約 0 ~ 2 ミリモルとなるような量で用いられる。

【 0 0 9 3 】

有機アルミニウムオキシ化合物を用いる場合は、遷移金属錯体中の遷移金属原子 (M) に対するアルミニウム原子 (Al) のモル比 (Al / M) で、1 ~ 10000、好ましくは

10～5000となるような量で用いられる。

【0094】

共重合反応は、通常、温度が40～200℃、好ましくは40℃～180℃、さらに好ましくは50℃～150℃の範囲で、圧力が0を超えて～10MPa、好ましくは0を超えて～7MPaの範囲の条件下で行なわれる。

【0095】

反応時間（共重合が連続法で実施される場合には平均滞留時間）は、触媒濃度、重合温度などの条件によっても異なり適宜選択することができるが、通常5分間～3時間、好ましくは10分間～1.5時間である。

【0096】

上記エチレンとエチレン以外の α -オレフィンおよび／またはポリエン成分としての共重合用モノマーは、所定の組成をもつエチレン系共重合体（A）が得られるような量でそれぞれ重合系に供給される。共重合に際しては、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。

【0097】

上記のようにしてエチレンと少なくとも1種の α -オレフィンおよびポリエン成分の共重合用モノマーを共重合させると、得られるエチレン系共重合体（A）は通常これを含む重合液として得られる。この重合液は常法により処理され、エチレン系共重合体（A）が得られる。

【0098】

「エチレン系共重合体（A）」

【0099】

本発明のエチレン系重合体（A）は、エチレンと α -オレフィンおよびポリエン成分の少なくとも1種から構成されている。

【0100】

本発明の製造方法によりエチレン系重合体（A）は、密度が0.855～0.904g/cm³、好ましくは0.858～0.900g/cm³、さらに好ましくは0.860～0.900g/cm³の範囲内にいることが望ましい。

【0101】

本発明の製造方法によりエチレン系重合体（A）は、メルトフローレート（MFR；ASTM D1238、190℃、荷重2.16kg）が0.01～200g/10分、好ましくは0.05～100g/10分、さらに好ましくは0.05～80g/10分であることが望ましい。

【0102】

本発明の製造方法により得られるエチレン系重合体（A）は、GPCにより測定した分子量分布（Mw/Mn、ポリスチレン換算、Mw：重量平均分子量、Mn：数平均分子量）は、1.0～4.0、好ましくは1.2～3.0、さらに好ましくは1.3～2.6であることが望ましい。

【0103】

本発明の製造方法により得られるエチレン系重合体（A）のエチレン含量は、95～50モル%、好ましくは90～65モル%、さらに好ましくは90～70モル%の範囲で含むことが望ましい。

【0104】

上記エチレン系重合体（A）の α -オレフィンとしては、炭素数1～8の α -オレフィン、たとえばプロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンから選ばれることが好ましく、これを5～50モル%、好ましくは10～35モル%、さらに好ましくは10～30モル%範囲内で含むことが望ましい。

【0105】

またポリエンとしてはジエンまたはトリエンから選ばれることが好ましく、これを0～20モル%の範囲内で含むことが望ましい。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 6 】

ジエンとしては、具体的には、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 4-オクタジエン、1, 5-オクタジエン、1, 6-オクタジエン、1, 7-オクタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1, 7-ノナジエンなどの非共役ジエン；ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエンが挙げられる。中でも、ノルボルネン骨格を有するジエンが好ましい。

【 0 1 0 7 】

上記のようなジエンは、1種単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

10

【 0 1 0 8 】

トリエンとしては、具体的には、

6, 10-ジメチル-1, 5, 9-ウンデカトリエン、
 4, 8-ジメチル-1, 4, 8-, 8-デカトリエン、
 5, 9-ジメチル-1, 4, 8-, 8-デカトリエン、
 6, 9-ジメチル-1, 5, 8-デカトリエン、
 6, 8, 9-トリメチル-1, 5, 8-デカトリエン、
 6-エチル-10-メチル-1, 5, 9-ウンデカトリエン、
 4-エチリデン-1, 6-オクタジエン、
 7-メチル-4-エチリデン-1, 6-オクタジエン、
 4-エチリデン-8-メチル-1, 7-ノナジエン (EMND)、
 7-メチル-4-エチリデン-1, 6-ノナジエン、
 7-エチル-4-エチリデン-1, 6-ノナジエン、
 6, 7-ジメチル-4-エチリデン-1, 6-オクタジエン、
 6, 7-ジメチル-4-エチリデン-1, 6-ノナジエン、
 4-エチリデン-1, 6-デカジエン、
 7-メチル-4-エチリデン-1, 6-デカジエン、
 7-メチル-6-プロピル-4-エチリデン-1, 6-オクタジエン、
 4-エチリデン-1, 7-ノナジエン、
 8-メチル-4-エチリデン-1, 7-ノナジエン、
 4-エチリデン-1, 7-ウンデカンジエンなどの非共役トリエン；
 1, 3, 5-ヘキサトリエンなどの共役トリエンが挙げられる。
 中でも、4, 8-ジメチル-1, 4, 8-デカトリエン、4-エチリデン-8-メチル-1, 7-ノナジエン (EMND) が好ましい。

20

30

【 0 1 0 9 】

上記のようなトリエンは、1種単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。また、トリエンとジエンとを組み合わせて用いることもできる。これらポリエンの中では、特にノルボルネン骨格を有するポリエンが好ましい。

【 0 1 1 0 】

上記のようなポリエンを用いたエチレン系重合体 (A) のヨウ素価は、通常1~80、好ましくは5~60である。

【 0 1 1 1 】

【 発明の効果 】

本発明に係るエチレン系共重合体 (A) の製造方法は、重合活性および共重合性能に優れた重合方法であり、本発明の製造方法によれば、分子量が高く、分岐構造の少ないエチレン系共重合体 (A) を得ることができる。

【 0 1 1 2 】

本発明に係る製造方法により得られたエチレン系共重合体 (A) を含む熱可塑性樹脂組成物は、透明性、柔軟性、ヒートシール、耐衝撃性とのバランスに優れている。

【 0 1 1 3 】

50

【実施例】

以下、本発明について実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はかかる実施例により何ら限定されるものではない。

【0114】

以下に本発明で採用した物性試験の条件等を記す。

1. メルトフローレート (MFR₂) : ASTM C1238 に準拠して、190℃、
2. 16kg 荷重条件下で測定した。
2. メルトフローレート (MFR₁₀) : ASTM C1238 に準拠して、190℃、
10.0kg 荷重条件下で測定した。

【0115】

3. 融点 (T_m) およびガラス転移温度 (T_g) : DSC の吸熱曲線を求め、最大ピーク位置の温度を T_m とする。

測定は、試料をアルミパンに詰め、100℃/分で200℃まで昇温し、200℃で5分間保持したのち、10℃/分で-150℃まで降温し、ついで10℃/分で昇温する際の吸熱曲線より求めた。

なおDSC測定時の吸熱ピークから、単位重さ当たりの融解熱量を求め、これをポリエチレンの結晶の融解熱量70cal/gで除して求めることにより、結晶化度(%)を求めることができる。

【0116】

4. 極限粘度 [η] : 135℃、デカリン中で測定した。
5. 分子量分布 [M_w/M_n] : GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) を用い、オルトジクロロベンゼン溶媒で、140℃で測定した。

【0117】

(合成例1)

(エチレン-ブテン系共重合体 (1-▲1▼) の合成)

減圧乾燥および窒素置換してある1.5リットルのオートクレーブに、常温でヘプタンを652.8ml加え、続いてトリイソブチルアルミニウム (以下、TIBAと略す) の1.0ミリモル/mlトルエン溶液をアルミニウム原子に換算してその量が0.3ミリモルとなるように0.3ml加え、攪拌下に1-ブテン65gを挿入した後、昇温を開始し100℃に到達させた。

その後、系内をエチレンで8.0kg/cm²Gとなるように加圧し、公知の方法で合成したジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロリドのヘプタン溶液 (0.0003mM/ml) を0.5ml、(トリフェニルカルベニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレート) のトルエン溶液 (0.0003mM/ml) を1.5ml加え、エチレンとブテンの共重合を開始させた。

【0118】

この時の触媒濃度は、全系に対してジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロリドが0.00015ミリモル/リットル、トリフェニルカルベニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレートが0.0006ミリモル/リットルであった。

重合中、エチレンを連続的に供給することにより、内圧を8.0kg/cm²Gに保持した。重合を開始して20分後、重合反応をメチルアルコールを添加することにより停止した。脱圧後、ポリマー溶液を取り出した。水1リットルに対して濃塩酸5mlを添加した水溶液を、得られたポリマー溶液に対して1:1の割合で用いて、ポリマー溶液を洗浄し、触媒残渣を水相に移行させた。この触媒混合溶液を静置したのち、水相を分離除去しさらに蒸留水で2回洗浄し、重合液相を油水分離した。次いで、油水分離された重合液相を3倍量のアセトンと強攪拌下に接触させ、重合体を析出させたのち、アセトンで十分に洗浄し固体部 (共重合体) を濾過により採取した。

【0119】

採取した固体部を、窒素流通下130℃、350mmHgで12時間乾燥した。以上のよ

10

20

30

40

50

うにして得られたエチレン-ブテン系共重合体の収量は18.7gであり、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は2.0dl/gであり、重合活性は498.7kg/mM-cat·Hrであった。

得られたポリマーの融点 T_m は21.8℃、ガラス転移温度 T_g は-66℃であり、エチレン含量は80.0モル%であり、GPCにより測定した分子量分布(Mw/Mn)は2.3であった。

また得られたポリマーの $MFR_2=0.8g/10min$ 、 $MFR_{10}=5.4g/10min$ であり、 $MFR_{10}/MFR_2=6.8$ であった。

【0120】

(合成例2)

10

(エチレン-ブテン系共重合体(1-▲2▼)の合成)

合成例1において、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロリドをジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)2,7-ジ-tert-ブチル-フルオレニルジルコニウムジクロライドに変えた以外は、合成例1と同様な操作を行った。得られたエチレン-ブテン系共重合体の収量は37.0gであり、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は2.0dl/gであり、重合活性は1085.3kg/mM-cat·Hrであった。

得られたポリマーの融点 T_m は18.2℃、ガラス転移温度 T_g は-66.6℃であり、エチレン含量は80.0モル%であり、GPCにより測定した分子量分布(Mw/Mn)は2.2であった。

20

また得られたポリマーの $MFR_2=0.49g/10min$ 、 $MFR_{10}=4.0g/10min$ であり、 $MFR_{10}/MFR_2=8.2$ であった。

【0121】

(合成例3)

(エチレン-ブテン系共重合体(1-▲3▼)の合成)

合成例1において、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロリドをシクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)2,7-ジ-tert-ブチル-フルオレニルジルコニウムジクロライドに、重合時間を30分間に変えた以外は、合成例1と同様な操作を行った。得られたエチレン-ブテン系共重合体の収量は40.7gであり、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は2.0dl/gであり、重

30

合活性は723.6kg/mM-cat·Hrであった。得られたポリマーの融点 T_m は3.5℃、ガラス転移温度 T_g は-73.2℃であり、エチレン含量は72.0モル%であり、GPCにより測定した分子量分布(Mw/Mn)は2.5であった。

また得られたポリマーの MFR_2 および MFR_{10} は測定不能であった。

【0122】

(合成例4)

(エチレン-ブテン系共重合体(1-▲4▼)の合成)

合成例1において、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロリドをジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)3,6-ジ-tert-ブチル-フルオレニルジルコニウムジクロライドに、重合時間を30分間に変えた以外は、合成例1と同様な操作を行った。得られたエチレン-ブテン系共重合体の収量は41.5gであり、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は0.7dl/gであり、重合

40

【0123】

得られたポリマーの融点 T_m は31.1℃、ガラス転移温度 T_g は-67.8℃であり、エチレン含量は80.0モル%であり、GPCにより測定した分子量分布(Mw/Mn)は2.5であった。

また得られたポリマーの $MFR_2=125g/10min$ 、 $MFR_{10}=830g/10min$ であり、 $MFR_{10}/MFR_2=6.6$ であった。

50

【 0 1 2 4 】

(合成例 5)

(エチレン-ブテン系共重合体 (1 - ▲ 5 ▼) の合成)

合成例 1 において、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロリドをジメチルメチレン (シクロペンタジエニル) 1、1、4、4、7、7、10、10-オクタメチル-1、2、3、4、7、8、9、10-オクタヒドロジベンゾフルオレニルジルコニウムジクロライドに、重合時間を 40 分間に変えた以外は、合成例 1 と同様な操作を行った。得られたエチレン-ブテン系共重合体の収量は 54.1 g であり、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は 1.03 dl/g であり、重合活性は 721.3 kg/mM-cat·Hr であった。

10

得られたポリマーの融点 T_m は 26.1℃、ガラス転移温度 T_g は -61.3℃であり、エチレン含量は 80.0 モル%であり、GPC により測定した分子量分布 (M_w/M_n) は 2.2 であった。

また得られたポリマーの $MFR_2 = 49 \text{ g}/10 \text{ min}$ 、 $MFR_{10} = 322 \text{ g}/10 \text{ min}$ であり、 $MFR_{10}/MFR_2 = 6.6$ であった。

【 0 1 2 5 】

(合成例 6)

(エチレン-ブテン系共重合体 (1 - ▲ 6 ▼) の合成)

合成例 1 において、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロリドをジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) 1、1、4、4、7、7、10、10-オクタメチル-1、2、3、4、7、8、9、10-オクタヒドロジベンゾフルオレニルジルコニウムジクロライドに、重合時間を 50 分間に変えた以外は、合成例 1 と同様な操作を行った。得られたエチレン-ブテン系共重合体の収量は 31.3 g であり、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は 3.01 dl/g であり、重合活性は 333.9 kg/mM-cat·Hr であった。

20

得られたポリマーの融点 T_m は 17.5℃、ガラス転移温度 T_g は -67.2℃であり、エチレン含量は 80.0 モル%であり、GPC により測定した分子量分布 (M_w/M_n) は 2.2 であった。

また得られたポリマーの $MFR_2 = 0.07 \text{ g}/10 \text{ min}$ 、 $MFR_{10} = 0.6 \text{ g}/10 \text{ min}$ であり、 $MFR_{10}/MFR_2 = 8.6$ であった。

30

【 0 1 2 6 】

(合成例 7)

(エチレン-ブテン系共重合体 (1 - ▲ 7 ▼) の合成)

合成例 1 において、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロリドをジフェニルシリレン (シクロペンタジエニル) 2、7-ジ-tert-ブチル-フルオレニルジルコニウムジクロライドに、重合時間を 60 分間に変えた以外は、合成例 1 と同様な操作を行った。得られたエチレン-ブテン系共重合体の収量は 54.1 g であり、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は 2.77 dl/g であり、重合活性は 402.7 kg/mM-cat·Hr であった。

得られたポリマーの融点 T_m は 41.1℃、ガラス転移温度 T_g は -62.0℃であり、エチレン含量は 82.0 モル%であり、GPC により測定した分子量分布 (M_w/M_n) は 2.4 であった。

40

また得られたポリマーの $MFR_2 = 0.07 \text{ g}/10 \text{ min}$ 、 $MFR_{10} = 0.67 \text{ g}/10 \text{ min}$ であり、 $MFR_{10}/MFR_2 = 9.6$ であった。

【 0 1 2 7 】

(比較例 1)

(エチレン-ブテン系共重合体の合成)

減圧乾燥および窒素置換してある 1.5 リットルのオートクレーブに、常温でヘプタンを 652.8 ml 加え、続いてトリイソブチルアルミニウム (以下、TIBA と略す。) の 1.0 ミリモル/ml トルエン溶液をアルミニウム原子に換算してその量が 0.3 ミリモ

50

ルとなるように 0.3 ml 加え、攪拌下に 1-ブテン 65 g を挿入し、昇温を開始し 100 °C に到達させた。その後、系内をエチレンで 8.0 kg / cm² G となるように加圧し、公知の方法で合成したジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) 2,7-ジ-tert-ブチル-フルオレニルジルコニウムジクロライドのヘプタン溶液 (0.0003 mM / ml) を 0.5 ml、メチルアルミノオキサンのトルエン溶液 (0.03 mM / ml) を 1.5 ml 加え、エチレンとブテンの共重合を開始させた。この時の触媒濃度は、全系に対してジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロライドが 0.00015 ミリモル / リットル、メチルアルミノオキサンが 0.06 ミリモル / リットルであった。

【 0 1 2 8 】

10

重合中、エチレンを連続的に供給することにより、内圧を 8.0 kg / cm² G に保持した。重合を開始して 20 分後、重合反応をメチルアルコールを添加することにより停止した。脱圧後、ポリマー溶液を取り出し、水 1 リットルに対して濃塩酸 5 ml を添加した水溶液を、得られたポリマー溶液に対して 1 : 1 の割合で用いて、ポリマー溶液を洗浄し、触媒残渣を水相に移行させた。この触媒混合溶液を静置したのち、水相を分離除去しさらに蒸留水で 2 回洗浄し、重合液相を油水分離した。次いで、油水分離された重合液相を 3 倍量のアセトンと強攪拌下に接触させ、重合体を析出させたのち、アセトンで十分に洗浄し固体部 (共重合体) を濾過により採取した。窒素流通下、130 °C、350 mm Hg で 12 時間乾燥した。以上のようにして得られたエチレン-ブテン系共重合体の収量は 9.2 g であり、重合活性は 244.8 kg / mM-cat · Hr であった。

フロントページの続き

4

(72) 発明者 木津 巧一

千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

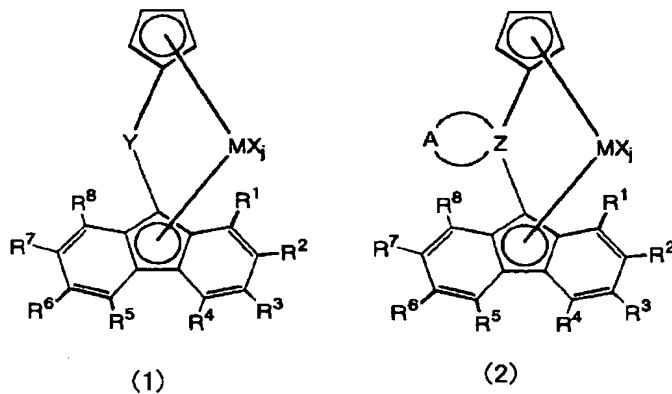
(72) 発明者 浦川 奈央美

千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

Fターム(参考) 4J015 DA04 DA05

4J100 AA01Q AA02P AA03Q AA04Q AA15Q AA16Q AA17Q AA19Q AA21Q AS00R
 AS01R AS02R AS03R AS11R AS21R CA03 CA04 CA05 DA01 DA04
 DA19 DA43 FA03 FA08 FA10 FA19 FA21
 4J128 AA01 AB00 AB01 AC01 AC03 AC04 AC09 AC10 AC13 AC14
 AC19 AC23 AC24 AC27 AC28 AC49 AD05 AD06 AD07 AD08
 AD11 AD13 AD19 BA00A BA01B BB00A BB01B BC12B BC13B BC15B
 BC24B BC25B BC26B EA01 EB02 EB03 EB04 EB05 EB06 EB07
 EB08 EB09 EB10 EB11 EB12 EB13 EB14 EB15 EB16 EC03
 EC05 GA01 GA04 GA05 GA06 GA07 GA16 GA19 GB01

【要約の続き】



(式中 $R^1 \sim R^8$ は H、炭化水素基又は Si 含有炭化水素基で、隣接基は環を形成してよく、M は Ti、Zr、Hf、Rn、Nd、Sm 又は Ru、X はハロゲン、炭化水素基又は配位子、j は 1 ~ 4、Y は O、S、又は Si、Ge、Sn、B、P もしくは N 含有炭化水素基など、A は 2 価の炭化水素基、A は Z と共に形成する環を含め 2 以上の環を含んでよく、Z は C 又は Si。)

【選択図】 なし